



IMPERIAL INSTITUTE  
OF  
AGRICULTURAL RESEARCH, PUSA.

# COLLECTION DES TRAVAUX                  OF CZECHOSLOVAK CHIMIQUES                  CHEMICAL DE TCHÉCOSLOVAQUIE    COMMUNICATIONS

RÉDIGÉE ET PUBLIÉE    EDITED AND PUBLISHED  
PAR                              BY

E. VOTOČEK & J. HEYROVSKÝ

SOUSS LE PATRONAGE DE LA    UNDER THE PATRONAGE OF THE

REGIA  
SOCIETAS SCIENTIARUM BOHEMICA

1931

ANNÉE III YEAR

---

PRAGUE

Imprimerie »Politika«

PUBLICATION MENSUELLE  
SUBVENTIONNÉE PAR LE MINISTÈRE  
DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE DE LA  
RÉPUBLIQUE TCHÉCOSLOVAQUE.

PUBLISHED MONTHLY  
WITH THE AID OF THE  
BOARD OF EDUCATION OF THE  
CZECHOSLOVAK REPUBLIC.



## TABLE DES AUTEURS — INDEX OF AUTHORS.

Baborovský J.: The life of Professor Francis Wald . . . . .	3
Baborovský J. and Bürgl B.: The electrokinetic potential on a ceramic diaphragm and on a parchment paper mem- brane measured by the method of streaming potentials . . . . .	563
Baborovský J. and Wagner A.: Electrolytic transference of water in decinormal solutions of hydrochloric and hydrobromic acids and in normal solution of potassium iodide . . . . .	53
Balaš F. and Ševčenko P.: The catalytic reduction of benzidine . . . . .	171
Bogert M. T. and Taylor W. S.: Researches on thiazoles. XVII. An investigation of the connection between constitution and color in the thioflavine group . . . . .	480
Brdička R.: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. — Part XXII. — A study of hydrolysis of cobaltous chloride . . . . .	396
Bürgl B. v. Baborovský J.	
Dolejšek V. and Němejcová A.: Combined photographic effects of kathode rays, X-rays and other radiations . . . . .	536
Dříza G. v. Prelog V.	
Dubský J. V. et Okáč A.: Les sels cuivreux de l'acide quinoléique . . . . .	465
Dubský J. V. et Rabas A.: Contribution à la connaissance de la formation des sels de glycocolle . . . . .	135
Dubský J. V. et Sobol A.: Sels complexes internes de cuivre et de nickel du produit de condensation de l'aldéhyde <i>o</i> -oxy- benzoïque avec l'éthylénediamine . . . . .	548
Ettel V. et Kohlík A.: Sur les composés de $\beta$ -oxyéthyl-sulfo- nium . . . . .	585
Frejka J., Zika J. et Hamerský H.: Sur la tétranitrosopyro- catéchine et quelques-uns de ses dérivés . . . . .	550
Glazunov A.: On the nature of a crystallization centre . . . . .	76
Hamerský H. v. Frejka J.	
Hanousek V. v. Prelog V.	

Heyrovský J. and Nejedlý V.: Polarographic studies with the dropping mercury cathode. — Part XVII. — The reduction of nitric oxide and the estimation of nitrites . . . . .	126
Heyrovský J. and Vascautzanu E.: Polarographic studies with the dropping mercury cathode. — Part XXIV. — Disappearance of adsorption currents at the electrocapillary zero potential . . . . .	418
Hovorka V.: Étude sur l'oxydation et le dosage de l'hydrazine et de la semicarbazide au moyen de l'iode de potassium . . . . .	285
Jílek A. et Kofa J.: Sur le dosage pondéral du glucinium et sa séparation d'avec l'aluminium au moyen du carbonate de guanidine . . . . .	336
Jílek A. et Lukas J.: Sur la précipitation des sels de manganèse par les carbonates au point de vue de l'analyse . . . . .	187
Jílek A. et Vicovský V.: Contribution au dosage, au moyen de l'hydrate d'hydrazine, du fer en présence du manganèse .	379
Kapp J. v. Veselý V.	
Kejvan A. v. Landa S.	
Kohlík A. v. Ettel V.	
Kofa J. v. Jílek A.	
Křepelka J. H. and Rejha B.: The anhydrous and the hydrated manganeseous sulphates. — Part I. . . . .	517
Kříž A.: F. Wald's theory of phases and of chemical stoichiometry . . . . .	9
Kříž A. and Pobořil F.: On the constitution of the $Fe-C-Si$ system. — Part II. — Section through the tridimensional diagram at 8% Si . . . . .	61
Landa S. et Kejvan A.: Synthèse du 2,11-diméthyldodécane et du 2,19-diméthyleicosane . . . . .	367
Leminger O. v. Votoček E.	
Lukas J. v. Jílek A.	
Malachta S. v. Votoček E.	
Medvedeva A. v. Veselý V.	
Milbauer J.: Contribution à la connaissance de la corrosion du fer par le tétrachlorure de carbone . . . . .	73
Mosendz L. v. Vondráček R.	
Nejedlý V. v. Heyrovský J.	
Němejcová A. v. Dolejšek V.	
Novotný D. F. and Toul F.: On the determination of traces of elementary oxygen. — Part I. . . . .	241
Okáč A. v. Dubský J. V.	

Pavlík M.: Electrochemical and spectral investigations of nickel chloride solutions. — Part I.	223
Pavlík M.: Electrochemical and spectral investigations of nickel chloride solutions. — Part II.	302
Pobořil F. v. Kříž A.	
Prajzler J.: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. — Part XXIII. — Simultaneous estimation in the groups iron, chromium, aluminium and nickel, cobalt, zinc, manganese	406
Prelog V. et Hanousek V.: Étude de quelques alcools aminés supérieurs I. Action du réactif de Grignard sur l'éther de l'acide 4-diméthylaminobutyrique	276
Prelog V., Dříza G. et Hanousek V.: Sur les bis- $\beta$ -halogéno-éthylamines	578
Proček O. v. Tomíček O.	
Quadrát O.: Sur l'activité du professeur F. Wald en chimie analytique	49
Rabas A. v. Dubský J. V.	
Ráyman B.: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. — Part XIX. — The effect of some organic dyes on the maxima of current due to electro-reduction of oxygen	314
Rebek M.: Combinations among certain dyestuff radicles	155
Regner A.: Nouvelle modification de l'appareil Le Chatelier-Broniewski	103
Rejha B. v. Křepelka J. H.	
Šandera K.: Measurements of interface electrical conductivity	96
Schulz Ferdinand: The determination of bromine in highly brominated hydrocarbons	281
Ševčenko P. v. Balaš F.	
Šimek A.: F. Wald. — Bibliographie des travaux scientifiques. — Bibliography of scientific communications	5
Šimek A. and Šmídá J.: A note on the dissolution of carbon dioxide in fused tellurium	93
Šlendyk I.: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. — Part XXI. — Limiting currents of electrodeposition of metals and of hydrogen	385
Šmídá J.: Bibliographie des publications chimiques tchécoslovaques. — Bibliography of czechoslovak chemical publications	177, 456
Šmídá J. v. Šimek A.	
Sobol A. v. Dubský J. V.	

Štursa F. v. Veselý V.	
Suchý K.: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. — Part XX. — Simultaneous estimation of copper, bismuth, lead and cadmium . . . . .	354
Taylor W. S. v. Bogert M. T.	
Tomíček O. et Pročke O.: Études mercurimétriques . . . . .	116
Toul F.: The toxicity limit of ozone . . . . .	333
Toul F. v. Novotný D. F.	
Valentin F.: Études dans la série des sucres-alcools . . . . .	499
Valentin F. v. Votoček E.	
Valouch M.: The wave-lenght and structure of the $K$ -absorption edge of cobalt . . . . .	205
Varasova E.: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. — Part XVIII. — The investigation of soap solutions .	216
Vascautzanu E. v. Heyrovský J.	
Vašíček A. v. Velíšek J.	
Velíšek J. and Vašíček A.: A contribution to the study of electroosmosis and electrolytic transference in aqueous solutions .	111
Veselý V. et Kapp J.: Sur les dihydrodérivés du 1- et du 2-méthynaphtalène . . . . .	448
Veselý V. et Medvedeva A.: Sur la préparation du 2,8-diméthyl-naphtalène . . . . .	440
Veselý V. et Štursa F.: Sur les acides monosulfoniques du 1-méthyl-naphtalène . . . . .	328
Veselý V. et Štursa F.: Sur la préparation du 1,5- et du 1,8-diméthynaphtalène . . . . .	430
Vicovský V. v. Jílek A.	
Vondráček R. et Mosendz L.: Détermination des propriétés hygroscopiques du carbone . . . . .	81
Votoček E. et Malachta S.: Études synthétiques dans la série des méthyleses. I. . . . .	265
Votoček E. et Valentin F.: Observations variées sur les hydrazones et osazones sucrées . . . . .	432
Votoček E., Valentin F. et Leminger O.: Sur le pouvoir rotatoire de certaines hydrazones sucrées en relation avec la structure stéréochimique au carbone $\alpha$ . . . . .	250
Wagner A. v. Baborovský J.	
Wald F.: Foundations of a theory of chemical operations . . .	32
Zika J. v. Frejka J.	

## SUBJECT INDEX.

### A

- Absorption coefficient of carbon dioxide in fused tellurium 95  
Absorption edge in  $K$ -spectrum of cobalt 205  
Absorption spectra of nickel chloride solutions 302  
Absorption spectra of triphenyl-methane & diphenylamine dyestuffs 158  
Acetone  $\gamma$ -chlorobenzylphenylhydrazone 258  
Acetone of crystallisation in dyestuffs 157  
Acid benzene-1.2.3-tricarboxylic (hemimellitic) 449  
Acid benzene-1.3.4-tricarboxylic 453  
Acid 5-ketorhammonic 265  
Acid cyanhydric 121  
Acid 4-dimethylaminobutyric 276  
Acid  $n$ -hexadecane-dicarboxylic-di-ethyl-ether 373  
Acid 2-methyl-5.7-dinitro-naphthyl-acetic 441, 444  
Acids methylhexonic 266  
Acid 1-methyl-naphthalene-4-sulphonic 328, 329  
Acid 1-methyl-naphthalene-5-sulphonic 328, 329  
Acid 1-methyl-naphthalene-7-sulphonic 328, 329  
Acid 2-methyl-naphthalene-8-sulphonic 441, 442  
Acid 2-methyl-undecane-1-oic 371  
Acids monosulphonic, of 1-methyl-naphthalene 328  
Acid nicotinic (pyridine-9-monocarboxylic) 465  
Acid not identifiable,  $C_{11}H_{20}O_2$  370  
Acids pyridine-dicarboxylic 465  
Acid pyridine-3-monocarboxylic (nicotinic) 465  
Acid quinolinic 465, 469  
Acid sebacic 368, 371  
Additivity of polarographic diffusion currents 358  
of deposition potentials 412  
Adonite tritylic ether 500  
Adsorption of anions, preferential 221  
Adsorption currents polarographic, discussion of 419  
Adsorption maxima 314  
Adsorption in organic dyes 314  
Adsorption in soap solutions 219  
Aldehyde salicylic 549  
Alizarin red, adsorption 321  
Aluminium electro-reduction of 410  
Aluminium estimation of, simultaneously with iron & chromium 406  
Aluminium quantitative separation from glucinum 336, 346  
Amino-alcohols 276  
2-[*p*-Aminophenyl]-6-amino-benzothiazole 481, 484, 494  
2-[*p*-Aminophenyl]-benzothiazole 481, 482, 483, 488  
6-Amino-2-phenyl-benzothiazole 484, 488  
2-[*p*-Aminophenyl]-6-dimethylamino-benzothiazole 482, 483, 491  
*o*-Amino phenyl disulfide 481, 483, 488  
*o*-Amino phenyl mercaptan 481, 483  
Ammonium oxalate of zinc, in presence of nickel, cobalt & manganese 415  
Anhydrous manganous sulphate 518, 519  
Anils, new of benzothiazoles 487, 488  
Antimony "crystallites" of 76

## VIII

- d*-Arabinose melting-point of 263  
benzylphenylhydrazone 252  
dibenzophenylhydrazone 254  
*p*-chlorobenzylphenylhydrazone 253,  
258  
*L*-Arabinose melting-point 263  
nitrogen estimation 263  
benzylphenylhydrazone, — 252, 433  
dibenzylphenylhydrazone 254  
*p*-chlorobenzylphenylhydrazone 253,  
258  
*L*-Arabite tritylic ether 500  
Aurantia suppressive effect on current  
maxima 322

## B

- Benzaldehyde *p*-chlorobenzylphenyl-  
hydrazone 258  
Benzidine catalytic reduction of 171  
Benzobisthiazole 488  
Benzothiazole 481  
Benzothiazole methiodide 485  
Benzylphenylhyrazones of glucose 252  
xylose 433  
rhamnose 252, 433  
arabinose 252, 255, 433  
mannose 252  
galactose 252, 433  
erythrose 252  
fucose 252  
gulose 252  
rhodeose 433  
methyltetrose 252  
*α-L*-rhamnose 255  
of sugars, generally 252, 433  
Bibliography of Czechoslovak Chemical  
Publications 177, 456  
Biebrich scarlet, adsorption 322  
Bis- $\beta$ -bromethylamine 580  
Bis- $\beta$ -chloroethylamine 579  
Bis- $\beta$ -halogenoethyl urea 578  
Bis- $\beta$ -hydroxyethylamine 579  
Bis- $\beta$ -hydroxyethyl urea 584  
Bis- $\beta$ -phenoxyethylamine 578  
Bismuth estimation simultaneously with  
copper, lead & cadmium 354  
Bone grease 73  
Bromide ethyl-magnesium 276

- Bromides potentiometric titration 122  
Bromine determination, in brominated  
hydrocarbons 281  
*p*-Bromophenylosazone mixed osazone  
437  
Butanol for bromine determination in 283

## C

- Cadmium estimation simultaneously with  
copper, bismuth & lead 354  
Cadmium limiting current of electro-  
deposition 387, 389  
Cannel coal hygroscopicity 85.  
Carbonate of guanidine 336.  
Carbon dioxide dissolution in fused tel-  
lurium 93  
Carbon, gas-, hygroscopicity 85  
Carbon-silicon-iron system 61  
Castor oil 368  
Catalytic reduction of benzidine 171  
Ceramic diaphragm 568  
Chloride, *p*-chlorobenzyl 253, 255  
Chlorides potentiometric titration 122  
Chloride of trimethyl [4-ethyl-4-hydroxy-  
hexyl]-ammonium 279  
Chloride trityl 155, 156, 499  
 $\beta$ -Chloroethyl sulfonium compounds 591  
*p*-Chlorobenzyl chloride 253, 255  
*p*-Chlorobenzylphenylhydrazine 255  
*p*-Chlorobenzylphenylhydrazone of ace-  
tone 258  
*L*-arabinose 258  
*d*-arabinose 259  
benzaldehyde 258  
*p*-chlorobenzaldehyde 257  
*d*-Galactose 261  
fucose 260  
furfurol 258  
glucoheptose 262  
*d*-glucose 261  
*d*-mannose 261  
*d*-lyxose 250  
rhamnose 262  
*L*-rhamnose 260  
*d*-ribose 260  
*d*-xylose 259  
of sugars generally 253 et seq.  
Chromium electro-reduction of 409

- Chromium estimation simultaneously with iron & aluminium 406  
 Coal, activated, effect on conductivity 98  
 Cobalt estimation simultaneously with nickel, zinc & manganese 406  
 Cobaltous chloride hydrolysis of 396  
 Complex iodides of silver & potassium 58  
 Conductivity electrical, at interfaces 96  
 Conductivity, electrical, investigation of dyestuff 159 et seq.  
 Copper acid quinoleate 475  
 Copper corrosion of 73  
     complex salts of 465  
     internal complex salts of 548  
 Copper estimation simultaneously with bismuth, lead & cadmium 354  
 Copper limiting current of electro deposition 389  
 Corrosion of iron 73  
 Cretaceous coal 85, 86  
 Crystallisation centre 76  
 Crystal violet 487  
 Crystal violet base 157  
 Cupriammonium quinoleate 478  
 Cupripotassium quinoleate 478  
 Cuprisodium quinoleate 476  
 Cyanides potentiometric titration of 121  
 Cyclohexylamine 171
- D**
- Dehydrothioparatoluidine 480, 481  
 Dehydrothio-*m*-xylylidine 482  
 Deposition, irreversible 237  
 Deposition potentials abnormal, of cobalt 396  
 Deposition potential of nickel 224  
 Deposition potentials table for various ions 355  
 Diarylamino-triphenylmethanes 156  
 Diatomite effect on conductivity 98  
 Dibenzylhydrazine 254, 262  
 Dibenzylhydrazone of *d*-arabinose, *l*-arabinose, fucose, *d*-galactose, *d*-glucose, glucoheptose, *d*-mannose, rhamnose, *l*-rhamnose, ribose, *d*-xylose 263  
     of sugars generally 254, 262, 263  
 $\beta$ - $\beta'$ -Dichlorodiyethyl sulphide 585  
     sulphone 588
- $\beta$ - $\beta'$ -Dichlorodipropyl sulphide 585  
 Dicyclohexylamine 171  
 Diffusion currents, polarographic 358, 418  
 Dihydronaphthalines 448, 449  
 1,2-Dihydroxytetraline formation of 449  
 Dilactones of methyltetroxyadic acids 266, 268, 271, 273  
 4-[*p*-Dimethylaminobenzalamino]-1-amino-benzene-3-thiosulphuric acid (*2-p*-dimethylaminobenzalamino)-5-amino-benzenethiosulphuric acid 484, 495  
 Dimethylamino-benzothiazoles 482  
 6-Dimethylamino-2-[*p*-dimethylamino-phenyl]-benzothiazole 483, 486  
 6-Dimethylamino-3-ethylhexanol (3) 276  
 6-Dimethylaminohexanone (3) 276  
 6-Dimethylamino-2-[*p*-iodotrimethyl-amino-phenyl]-benzothiazole 483, 486, 487  
 2,8-Dimethyl-7-amino-naphthalene 446  
 2-[*p*-Dimethylaminophenyl]-6-aminobenzo-thiazole 484, 495  
 2,2'-Di[*p*-Dimethylaminophenyl]-benzo-bisthiazole 482, 484, 497  
 2-[*p*-Dimethylaminophenyl]-benzo-thiazole 482, 483, 488  
 6-Dimethylamino-2-phenyl-benzothiazole 486, 487  
 2-[*p*-Dimethylaminophenyl]-6-[*p*-dimethylaminobenzalamino]-benzo-thiazole-5-sulphuric  
 2-[*p*-Dimethylaminophenyl]-6-[*p*-dimethylaminobenzalamino]-benzothiazole-5-thiosulphuric acid 484, 496, 497  
 2-[*p*-Dimethylaminophenyl]-6-dimethylamino-benzothiazole 482, 483, 484  
     monomethiodide 483, 484, 486, 487, 492  
     dimethiodide 483, 486, 487, 492  
 2,8-Dimethyl-5,7-dinitronaphthalene 441, 444, 445  
 2,8-Dimethyl-5,7-diamino-naphthalene 444  
 2,11-Dimethyldodecadiene 369, 371  
 2,11-Dimethyldodecane 367, 372  
 2,11-Dimethyldodecane-2,11-diol 368, 369  
 2,19-Dimethyleicosadienes 374  
 2,19-Dimethyleicosane 367, 373  
 2,19-Dimethyleicosane-2,19-diol 374

## X

- 2,8-Dimethyl-7-hydroxy-naphthalene 447  
1,5-Dimethyl-naphthalene 430  
1,8-Dimethylnaphthalene 430, 431  
2,8-Dimethyl-7-nitro-naphthalene 446  
2,8-Dimethylnaphthalene 440, 442  
Dimethyl-*p*-phenylenediaminethio-sulphuric acid 481, 483  
 $\beta$ - $\beta'$ -Dioxydiethyl sulphide 585  
 $\beta$ - $\beta'$ -Dioxytriethyl sulphonium compounds 587, 590  
Diphenylamine and triphenylmethane substituted radicles 155  
2,2'-Diphenylbenzobisthiazole 484, 496  
1,4-Dithiane 586  
Ditrityl-adonite 508  
Ditrityl-arabite 509  
Ditrityl- $\alpha$ -glucoheptite 511  
Ditrityl-glycol 511  
Ditrityl-mannite 509  
Ditrityl-mesoerythrite 507  
Ditrityl-sorbitate 510  
Ditrityl-xylite 508  
Dyes, organic, polarographic effect on current maxima 314  
Dyestuff radicles combination 155

## E

- Electrocapillary zero effect on polarographic maxima 422  
Electrodeposition of cobalt 399  
Electrodeposition limiting currents 386  
Electrodeposition of metals and hydrogen 387, 390  
Electrokinetic potential of a ceramic diaphragm 568  
of a parchment paper membrane 575  
by streaming potentials 563  
Electrolytic transference & electro-osmosis in aqueous solutions 111  
Electrolytic transference of water in solutions 53  
Electron level-energies in *K*, *L*, & *M*-rings of cobalt 210  
Electro-osmosis & electrolytic transference in aqueous solutions 111  
Epirhamnite, tritylic ether of 500  
 $\alpha$ -Erythrose 252

- Erythrosin suppressive effect on polarographic maxima 322  
Estimation simultaneous, by polarograph, of copper, bismuth, lead & cadmium 354  
in the groups iron, chromium, aluminium & nickel, cobalt, zinc, manganese 406  
Ether 4-dimethylaminobutyric 276, 277  
Ether ethylic, of sebacic acid 369  
Ethers triphenylmethyl (trityl) of sugar-alcohols 499, 500  
Ethylenediamine condensation with  $\alpha$ -oxybenzaldehyde 548  
Ethyleneoxide 579  
Ethyl- $\beta$ -oxy-ethyl sulphide 588  
Eutectoid points in *Fe-C-Si* system 61  
Explosives estimation of nitrites in by polarograph 131  
Exposure of photographic plates to X-rays 536  
to cathode rays 537  
to thermal radiation 537

## F

- Ferrite in *Fe-C-Si* system 63 et seq.  
Ferrous ammonium sulphate detection of oxygen 242  
Flour grubs experiments on toxicity of ozone 333  
Free energy and theory of chemical operations 43  
Fuchsin, acidic suppressive effect on polarographic maxima 319  
Fuchsin base with hexa-nitro-diphenylamine 157  
with hexa-nitro-tritane 157  
Fuchsin, basic suppressive effect on polarographic current maxima 318  
Fucite tritylic ether of 500  
Fucose 252, 253, 254, 260, 263  
Furfurol *p*-chlorobenzene phenylhydrazone of 258

## G

- $\alpha$ -Galactose 252, 253, 254, 261, 263.  
Gamma-phase in *Fe-C-Si* system 61  
Gentibiose 499

Glucine 336  
     anhydrous 339, 341  
 Glucinum basic carbonate 339  
     chloride 339  
     nitrate 339  
 Glucinum, quantitative separation from aluminium 336, 346  
 Glucoheptite trityl ether of 500  
 Glucoheptose 252, 253, 254, 262, 263  
 Glucose 252—254, 261, 263  
 Glycocollates of copper 138, 139, 150—  
     152  
     of nickel 153  
     of cobalt 153  
     of tin 153  
     of zinc 135, 136, 137, 138, 140—150  
 Glycocol, salts of 135, 466  
 Glycol tritylic ether of 500  
 Guanidine carbonate 187, 336  
 Gulose benzylphenylhydrazone 252

**H**

Halides potentiometric titration 117, 118,  
     120—124  
 Helianthin suppressive effect on polarographic maxima 322  
 Hexabromobenzene analysis 282  
 Hexabromonaphthalene analysis 282  
 $4:4':4''$ -Hexa-methyl-triamino-trityl  
     (crystal violet base) 157, 158, 159, 161,  
     162, 164, 165, 166, 167  
 Hexa-nitro-diphenylamine and crystal  
     vio'et base 157  
     and fuchsin base 157  
     and tri-anisylcarbinol 158  
 $2:4:6:2':4':6$ -Hexa-nitro-diphenylamine  
     157, 158, 161, 162, 166, 168, 169  
 Hexa-nitro-tritane and crystal violet  
     base 157  
     and fuchsin base 157  
     and piperidine 157  
 $2:4:2':4':2'':4''$  Hexa-nitro-tritane  
     157, 158, 159, 160, 161, 163, 164, 165  
 Hydration of iodine ion 57  
 Hydrazine estimation 286  
 Hydrazine hydrate for quantitative estimation of iron 379  
 Hydrazones of sugars 432

Hydrogen free from oxygen 244, 245  
 Hydrogenation catalytic, of benzidine 171  
 Hydrolysis of cobaltous chloride 396  
 1-Hydroxy-2,6-dinitrobenzene 440  
 Hygroscopicity of carbon 81

**I**

2-Imino- $\beta$ -bromo-ethyl-oxazolidines 582  
 5-Imino-bromo-ethyl-thiazolidines 583,  
     584  
 2-Imino- $\beta$ -chloro-ethyl-oxazolidines 581,  
     582  
 2-Imino- $\beta$ -chloro-ethyl-thiazolidines 582,  
     583  
 2-Imino-3- $\beta$ -halogeno-ethyl-oxazolidines  
     578  
 2-Imino-3- $\beta$ -hologeno-ethyl-thiazolidines  
     579  
 2-Imino-oxazolidine 578  
 Interface electrical conductivity 96  
 Iodide of trimethyl [4-ethyl-4-hydroxy-  
     hexyl]-ammonium 279  
 Iodides potentiometric titration 121  
 Iodine green from crystal violet 487  
 6-[ $p$ -Iodotrimethylaminobenzalamino]-  
     -2-[ $p$ -iodotrimethylaminophenyl]  
     benzothiazole 484, 485, 486, 487  
 $p$ -Iodotrimethylaminobenzaldehyde  
     485, 489  
 2-[ $p$ -Iodotrimethylaminophenyl]-benzo-  
     thiazole 483, 486, 487, 490  
 6-Iodotrimethylamino-2-phenyl-benzo-  
     thiazole 486  
 2-[ $p$ -Iodotrimethylaminophenyl]-6-  
     dimethylamino-benzothiazole 483, 485,  
     486, 487, 492  
 2-[ $p$ -Iodotrimethylaminophenyl]-6-[ $p$ -  
     iodotrimethylaminobenzalamino]-  
     benzothiazole 484, 485, 486, 487, 495  
 Iron-carbon-silicon system constitution  
     of 61  
 Iron, malleable, corrosion 73  
 Iron polarographic estimation simulta-  
     neously with chromium and aluminium  
     406  
 Iron quantitative estimation 379  
 Isooctodecane 367  
 Isotetracosane 367

**K**

- K-absorption edge fine structure of 212  
of cobalt  
Kathode-dropping mercury, polarographic studies 126, 216, 314, 354, 385, 395, 406, 418  
Kathode rays photographic effect 539  
K-edges of chromium, manganese, iron 209  
Ketorhamnonate of barium 267

**L**

- Lactones 5-ketorhammonic 267, 274  
rhammonic 265  
Law of simple and multiple proportions, deduction 25  
Lead corrosion 73  
Lead polarographic estimation simultaneously with copper, bismuth & cadmium 354  
Lignites hygroscopicity 85, 86, 89, 91  
Limiting current of electrodeposition 389  
Lyxose 252, 253, 254, 259, 263

**M**

- Malachite green 487  
Manganese polarographic estimation, simultaneously with nickel, cobalt & zinc 406  
Manganous sulphates hydrated & anhydrous 517  
Mannite trityl ether 500  
*d*-Mannose 252, 253, 254, 261, 263  
Martensite in *Fe-C-Si* system 63  
Membranes electro-osmosis effects 111  
Mercuric nitroprusside 117, 119, 120  
Mercuric perchlorate 285  
Mercurimetric studies 116  
Mesoerythrite tritylic ether of 500  
1-Methyl-5-amino-naphthalene 328, 330  
2-Methyl-1-amino-naphthalene 450  
2-Methyl-8-amino-naphthalene 447  
2-Methyl-1-amino-5.6.7.8-tetra-hydro-naphthalene 454  
1-Methyl-benzoylhydroxy-naphthalene 332  
1-Methyl-5-benzoylhydroxynaphthalene 328, 330  
1-Methyl-5-bromo-naphthalene 430

- 1-Methyl-8-bromo-naphthalene 431  
2-Methyl-8-bromo-naphthalene 442  
1-Methyl-dibromotetraline 451  
1-Methyldihydronaphthalene 451, 452  
2-Methyl-dihydronaphthalene 453  
2-Methyl-5.7.dinitro-8-chloronaphthalene 441, 443  
2-Methyl-5.7-dinitro-8-naphtol 441  
2-Methyl-5.7-dinitro-8-naphyl-ethyl-malonic acid 441, 443  
Methylene blue suppressive effect on polarographic maxima 322  
Methyl furfural 433, 437  
Methyl green suppressive effect on polarographic maxima 322  
2-Methyl-1-hydroxy-5.6.7.8-tetra-hydronaphthalene 454  
1-Methylnaphthalene 328, 329, 431, 449, 450  
2-Methylnaphthalene 440, 441, 452, 453  
Methylnaphthalenes dihydro-derivatives 448  
1-Methylnaphthalene-3-sulphon-amide 332  
1-Methylnaphthalene-5-sulphonamide 330  
1-Methylnaphthalene-3-sulphonic chloride 331  
1-Methyl-3-naphtol 329, 331  
1-Methyl-5-naphtol 328, 330  
2-Methyl-8-naphtol 440, 441, 442  
2-Methyl-8-naphthylamine 442  
1-Methyl-3-nitronaphthalene 329  
Methyl orange suppressive effect on polarographic maxima 322  
2-Methylpentoses 265  
Methylphenylhydrazone of galactose 435 of glucose 251  
Methylphenylosazone of fructose 437  
Methyltetraze 252  
Methyltetroxyadic acids dilactones 266, 268, 271, 273  
Microstructures in iron-carbon-silicon system 63  
Multiple proportions & simple proportions, Law 25  
Mutarotation in the sugar osazones 438

**N**

- New books:  
J. V. Dubský: Selbsttige Filtrations-apparate 238

- V. Kubelka and V. Němec: Die Quantitative Gerbmittelanalyse 238  
 R. Vondráček: Úvod do metalographie 239  
 A. Hamsík: Lékařská chemie 388  
 J. Milbauer and F. Slavík: Nerostné suroviny, jich úprava a zpracování 378  
 V. Sázavský and K. Šandera: Čukrovarnická analytika, 1930 186  
 W. Świętosławski: Elektrochemija, Chemija fizyczna, tom IV 514  
 S. Pleśniewicz: Klasyfikacja perwiastków chemicznych 515  
 T. Miłobędzki: Szkola analizy jakościowej 561  
**Nickel** chloride absorption spectra of solutions 302  
 formation of complexes 311  
 action of inorganic chlorides 312  
 Nickel chloride anomalous behaviour of 223  
 polarographic study of solutions 223  
 kathodic overvoltage 223  
 decomposition voltage 229  
 action of dehydrating agents 235  
 Nickel chloride electrochemical & spectral investigations of solutions 223, 302  
 Nickel corrosion 73  
 Nickel deposition potential 224  
 Nickel internal complex salts of 548  
 Nickel irreversible electro-deposition 237  
 Nickel polarographic estimation simultaneously with cobalt zinc & manganese 406  
 Nitric oxide polarographic electro-reduction 126  
 Nitrites polarographic estimation 131  
*p*-Nitrobenzaldehyde 436  
*p*-Nitro-diphenylamine 158, 159, 164  
 2-[*p*-Nitrophenyl]-6-aminobenzothiazole 484, 494  
 2-[*p*-Nitrophenyl]-benzothiazole 483, 488  
 2-[*p*-Nitrophenyl]-6-dimethylamino-benzothiazole 483, 484, 490  
 2-[*p*-Nitrophenyl]-6-[*p*-nitrobenzyl-amino]-benzothiazole 484—496  
 2-[*p*-Nitrophenyl]-6-[*p*-nitrobenzoyl-amino]-benzothiazole 484, 494  
 Nitroprusside mercuric 117  
 Nitroprusside sodium 116  
 4-Nitroso-pyrocatechine 550  
 Nitrous acid polarographic estimation 131  
  
**O**  
 Orange II suppressive effect on polarographic maxima 322  
 Osazones 432  
 mixed 437  
 Overvoltage of hydrogen deposition, and limiting current 394  
 dependence on presence of neutral salts 394  
*o*-Oxy-aldehydes 548  
*o*-Oxyaldimines 548  
 Oxygen determination of traces 241  
 Oxygen electrolytic reduction 220  
 $\beta$ -Oxy-ethyl sulphonium compounds 585  
 $\beta$ -Oxy-ethyl sulphonium, free bases 591  
 Oxyquinoline 381  
 $\beta$ -Oxy-triethyl sulphonium halides 584, 587, 590  
 Ozone toxicity limit 333  
  
**P**  
 Parchment paper membrane 575  
 Pentabromotoluene estimation of bromine 282  
 Pentaerythri'e triyllic ether 500  
 Perchlorate mercuric 285  
 Perhydrobenzidine 171—175  
 Phases separation, definition & distinction 9  
 purification of 17  
 Phenol 86  
 Phenolphthalein suppressive effect on polarographic maxima 321  
 2-Phenyl-6-amino-benzothiazole 484, 494  
 2-Phenylbenzothiazole 488  
 2-Phenyl-6-dimethylamino-benzothiazole 482, 483, 484, 490  
*p*-Phenylenediamine dithiosulphuric acid 481, 484, 488  
*p*-Phenylenediamine-3, 6-di[thiosulphuric acid] 484, 496  
*p*-Phenylenediamine monothiosulphuric acid 481, 484, 488, 492

Phenyl hydrazide, double, of  $\alpha$ -methyl-tetroxyadic acid 268, 273  
 Phenylhydrazides 250  
 Phenylhydrazine 253, 255  
 Phenylosazone of glucose 437  
     lactose 435  
     rhamnoglucose 434  
 Phosgene 73  
 Picrate of 1.5-dimethylnaphthalene 431  
     of 1.8-Dimethylnaphthalene 431  
 Pig-iron corrosion of 73  
 Photographic effects of combined cathode rays, X-rays & other radiations 536  
 Piperidine & hexa-nitro-tritan 157  
 Platinum colloidal, as catalyst for benzidine 172  
 Polarographic maxima "positive" 421  
     "negative" 421  
 Polarographic studies:  
     disappearance of adsorption currents 418  
     effect organic dyes 314  
     estimation of copper, bismuth, lead & cadmium 354  
     estimation of iron, chromium, aluminium & nickel, cobalt, zinc, manganese 406  
     hydrolysis of cobaltous chloride 396  
     limiting currents 385  
     reduction of nitric oxide 126  
     soap solutions 216  
 Potassium iodide electrolytic transference 53  
 Potentiometric titration of halides cyanides 120  
 Primrose 499  
     phenylosazone 434  
 Purification of phases 17  
 Pyrocatechol ferrous acid 242  
 Pyronin suppressive effect on polarographic maxima 322

**Q**

Quinoleate, normal, of copper 471—474  
 Quinoleic acid 465  
     preparation 469  
     salts with metals 469—478  
 Quinoline yellow 480

**R**

Radicles combination in dyestuffs 155  
 Reactions theory of 10  
 Reduction catalytic, of benzidine 171  
 Reduction, electrolytic, of oxygen 220  
 Reduction of nitric oxide 126  
 Rhamnite tritylic ether 500  
 Rhamnoglucose phenylosazone 434  
 Rhamnohexite tritylic ether 500  
 Rhamnohexose 252—254, 262, 263  
 Rhamnose 252—254, 260, 263  
 Rhodeose 252  
 Ribose 253, 254, 260, 263

**S**

Semicarbazide estimation of, by potassium iodate 286  
 Semi-coke hygroscopicity 85  
 Silicon-carbon-iron system 61  
 Silver acid quinoleate 470  
 Soap solutions polarographic investigation 216  
 Sodium acid quinoleate 469  
 Sodium nitroprusside 116  
 Solubility of mercury nitroprusside 119  
 Solvation effect on *K*-spectra 210  
 Sorbite tritylic ether 500  
 Spectral and electrochemical investigations of nickel chloride 302  
 Spectrum, absorption of mixed dyestuffs 169  
 Spectrum X-ray absorption, in *K*-spectrum of cobalt 205  
 Streaming potentials 563  
 Suppressive effect on polarographic maxima of organic dyes 314  
     on electrocapillary zero 324  
 Suppressive effect of salt on limiting currents 391

**T**

Tellurium, absorption of  $CO_2$  93  
 Temperature radiation effect on a photographic plate 538, 545  
 Tetra-aminopyrocatechine 559  
 Tetrabromide of 2.11-dimethyl-dodeca-diene-1.11 372

- Tetra[dimethylaminol]-tetraphenyl-hydrazine hydrochloride 155  
 Tetrahydronaphthalene 448  
 Tetranitrosopyrocatechine 550  
 Tetratritylpentaerithrite 512  
 Theory of chemical operations 32  
 Theory of valency 29  
 Thermal analysis of *Fe-C-Si* system 62  
 Thiazoles 480  
 Thiodiglycol 585  
 Thioflavine 480  
 Thioflavine group 480  
 Thioflavine *T* 480, 486  
 Titration potentiometric 117  
 Toxicity limit of ozone 333  
 Transport number of hydrogen 54, 56  
     of potassium ions 57  
 4:4':4"-Triamino-trityl (fuchsin base) 157, 168  
 Trianisylcarbinol 158  
 $\beta$ - $\beta'$ - $\beta''$ -Trichloro-triethyl sulphonium chloride 592  
 Trimethyl[4-ethyl-4-hydroxy-hexyl]-ammonium chloride 279  
 Trimethylphenylammonium 187  
 $\beta$ - $\beta'$ - $\beta''$ -Trioxy-triethylsulphonium halides 487, 588, 591  
 Triphenylchloromethane 499  
 Triphenylmethane 155  
 Triphenylimethyl 156  
 Trityl chloride 155, 156, 499  
 Trityl epirhamnate 505  
     fucite 505  
     rhamnate 504  
     rhamnohexite 506  
 Tritylic ethers of sugar alcohols 500  
 Troostite 63 et seq.  
 Tropaeolin suppressive effect on polarographic maxima 322
- X**
- X-Rays effect on photographic plate 541  
 Xylite tritylic ether of 500  
 Xylose 252, 253, 254, 259, 263
- Z**
- Zinc *o*-aminophenyl-mercaptide 483, 488  
 Zinc corrosion of 73  
 Zinc polarographic estimation with nickel, cobalt & manganese 406

## TABLE DES MATIÈRES.

### A

- Absorption, coefficient d'— de  $CO_2$  dans la tellure en fusion 95  
 Absorption, dans le spectre  $K$  du cobalt 205  
 Absorption, limite  $K$  d'—, structure intime du cobalt 212  
 Absorption, limite  $K$  d'— du chrome, du fer, du manganèse 209  
 Acétone 258, 370  
 Acétone de cristallisation dans les matières colorantes 157  
 Acide 2-amino-5-diméthylaniline-thiosulfurique 490  
 Acide azoteux, dosage polarographique 131  
 Acide benzène-1.3.4-tricarbonique 453  
 Acide carbonique, dissolution dans la tellure en fusion 93  
 Acide 5-cétorhamnonique 265  
 Acide cyanhydrique 121, 267  
 Acide 4-(*p*-diméthylamino-benzalamino)-1-aminobenzène-3-thiosulfurique 495  
 Acide 2-(*p*-diméthylamino-benzalamino)-5-aminobenzénethiosulfurique 484, 495  
 Acide 4-diméthylaminobutyrique 276  
 Acide 2-(*p*-diméthylaminophényl)-6-(*p*-diméthylaminobenzalamino)-benzothiazol-5-thiosulfurique 484, 496, 497  
 Acide diméthyl-*p*-phénylénediamine-thiosulfurique 481, 483  
 Acide hémimellitique 449  
 Acide incomplet  $C_{11}H_{20}O_2$  370  
 Acide 2-méthyl-5.7-dinitro-naphthyl-8-acétique 441, 444  
 Acide méthylhexonique 266  
 Acide 1-méthyl-naphtalène-3-sulfonique 328  
 Acide 1-méthyl-naphtalène-4-sulfonique 328  
 Acide 1-méthyl-naphtalène-5-sulfonique 329  
 Acide 1-méthyl-naphtalène-7-sulfonique 328  
 Acide 2-méthyl-naphtalène-8-sulfonique 441, 442  
 Acide 2-méthyl-undécène-1-oïque 371  
 Acide nicotique 465  
 Acide octadécane-dioïque 373  
 Acide phénique 86  
 Acide *p*-phénylénediamine-3.6-di-thiosulfurique 481, 484, 488, 496  
 Acide *p*-phénylénediamine-thiosulfurique 481, 484, 488, 492  
 Acide pyridine-3-carbonique 465  
 Acide pyrocatéchol-ferreux 242  
 Acide quinoléique 465, 469  
 Acide sébacique 368, 371  
 Acides monosulfoniques du 1-méthyl-naphtalène 328  
 Acides pyridine-dicarboniques 465  
 Adonite 500  
 Adsorption dans les colorants organiques 314  
     — dans les solutions de savon 219  
 Alcools aminés 276  
 Aldéhyde salicylique 549  
 Aluminium, dosage polarographique en présence de fer et de chrome 406  
 Aluminium, électroréduction de l'— 410  
 Aluminium, séparation de l'— d'avec le glucinium 346  
 2-(*p*-Aminophényl)-6-aminobenzothiazol 481, 484, 494  
 2-(*p*-Aminophényl)-benzothiazol 481, 482, 483, 488

- 6-Amino-2-phényl-benzothiazol 484, 488  
 2-(*p*-Aminophényl)-6-diméthylamino-benzothiazole 482, 483, 491  
*o*-Aminophényle, disulfure de — 488  
*o*-Aminophénylmercaptan 481, 483  
*o*-Aminophénylmercaptide de zinc 485, 488  
 Analyse thermique du système *Fe—C—Si* 62  
 Aniles, nouveaux — des benzothiazols 487, 488  
 Antimoine, «crystallites» d' — 76  
 Appareil Le Chatelier-Broniewski 103  
 Arabinose *d* 252, 253, 254, 258, 263  
 Arabinose *l* 252, 253, 254, 258, 263, 433  
 Arabite *l* 500  
 Arylhydrazines 155  
 Azotate de glucinium 339  
 Azotate de mercure 117, 118
- B**
- Benzaldéhyde 258  
 Benzaldéhyde *p*-nitrée 436  
 Benzidine, réduction catalytique de la — 171  
 Benzobisthiazol 488  
 Benzothiazol 481  
 Benzothiazol, iodométhylate de — 485  
 Benzylphénylhydrazone d'arabinose 252, 255, 433  
 Benzylphénylhydrazone de fucose 252  
 Benzylphénylhydrazone de galactose 252, 433  
 Benzylphénylhydrazone de glucose 252  
 Benzylphénylhydrazone de gulose 252  
 Benzylphénylhydrazone de mannose 252  
 Benzylphénylhydrazone de méthyltétrose 252  
 Benzylphénylhydrazone de rhamnose 252, 433  
 Benzylphénylhydrazone de rhodéose 433  
 Benzylphénylhydrazone d'érythrose 252  
 Benzylphénylhydrazone de xylose 433  
 Benzylphénylhydrazone d'*α-L*-rhamnohexose 255  
 Benzylphénylhydrazones sucrées 250, 433  
 Bibliographie des publications chimiques tchécoslovaques 5, 177, 456
- Bis- $\beta$ -bromoéthylamine 580  
 picrate de — 581  
 Bis- $\beta$ -chloroéthylamine 578, 579  
 chloroplatinate de —, picrate de — 580  
 Bis- $\beta$ -halogénoéthyl-amines 578  
 Bis- $\beta$ -halogénoéthyl-urées 578  
 Bis- $\beta$ -hydroxyéthylamine 578, 579  
 Bis- $\beta$ -hydroxyéthyl-urée asymétrique 579  
 dérivé dibenzoylé de — 584  
 Bismuth, dosage polarographique en présence de cuivre, de plomb et de cadmium 354  
 Bis- $\beta$ -phénoxyéthyl-amine 578  
 Bleu méthylène, action dégradante sur les maxima polarographiques 322  
 Brome, dosage dans les hydrocarbures bromurés 281  
*p*-Bromophénylhydrazine 437  
 Bromure d'éthylmagnésium 276  
 Bromures 122  
 Butanol, son emploi dans le dosage du brome 283

**C**

- Cadmium, dosage polarographique en présence de cuivre, de bismuth et de plomb 354  
 Cannel coal 85  
 Carbonate basique de glucinium 339  
 Carbonate de guanidine 336  
 Cathode à gouttes de mercure, études polarographiques 126, 216, 314, 354, 385, 396, 406, 418  
 Cétorhamnonate de baryum 267  
 Charbon actif, action sur la conductivité 98  
 Charbon à gaz 85  
 Charbon crétacé 85, 86  
*p*-Chlorobenzylphénylhydrazine 255  
*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone d'acétone 258  
*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone d'arabinose *d* 259  
*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone d'arabinose *l* 258  
*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone de benzaldéhyde 258  
*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone de *p*-chlorobenzaldéhyde 257

- p*-Chlorobenzylphénylhydrazone de fucose 260  
*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone de furfurol 258  
*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone de galactose *d* 261  
*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone de glucoseptose 262  
*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone de glucose *d* 261  
*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone de lyxose *d* 259  
*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone de mannose *d* 261  
*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone d'*u*-rhamnohexose *l* 262  
Chlorobenzylphénylhydrazone de rhamnose *l* 260  
*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone de ribose *d* 260  
*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone de xylose *d* 259  
*p*-Chlorobenzylphénylhydrazones sucrées 253  
 $\beta$ -Chloroéthylsulfonium, composés de — 591  
Chlorure de *p*-chlorobenzyle 253, 255  
Chlorure de glucinium 339  
Chlorure de triméthyl-[4-éthyl-4-hydroxyhexyl]-ammonium 279  
Chlorure de trityle 155, 156, 499  
Chlorures 122  
Chrome, dosage polarographique en présence de fer et d'aluminium 406  
Chrome, électroréduction du — 409  
Cobalt, dosage polarographique en présence de nickel, de zinc, de manganèse 406  
Cobalt, hydrolyse du chlorure de — 396  
Colorants organiques, action sur les maxima de courant 314  
Colorants organiques, combinaison de leurs radicaux 155  
Conductibilité électrique, étude des matières colorantes 159 et s.  
Conductivité électrique entre deux phases 96  
Corrosion 73  
Courants de diffusion 358, 418  
Courant de limite du dépôt électrolytique 389  
Cristallisation, centre de — 76  
Cuivre 73  
Cuivre, dosage polarographique en présence de bismuth, de plomb et de cadmium 354  
Cuivre, sels complexes de — 465  
Cuivre, sels complexes internes de — 548  
Cyanures 121  
Cyclohexylamine 171
- D**
- Déhydrothio-*p*-toluidine 480, 482  
Déhydrothioxylidine 482  
Dépôt électrolytique des métaux et de l'hydrogène 387, 390  
Dépôt électrolytique du cobalt 399  
Dépôt irréversible 237  
Dialyaminotriphénylméthane 156  
Diatomite, action sur la conductivité 98  
Dibenzylhydrazine 254, 262  
Dibenzylhydrazone d'arabinose 263  
Dibenzylhydrazone de fucose 263  
Dibenzylhydrazone de galactose *d* 263  
Dibenzylhydrazone de glucoseptose 263  
Dibenzylhydrazone de glucose *d* 263  
Dibenzylhydrazone de mannose *d* 263  
Dibenzylhydrazone de rhamnohexose 263  
Dibenzylhydrazone de rhamnose *l* 263  
Dibenzylhydrazone de ribose *d* 263  
Dibenzylhydrazone de xylose *d* 263  
Dibenzylhydrazones sucrées 254, 262, 263  
Dicyclohexylamine 171  
2.2'-Di-(*p*-diméthylaminophényl)-benzobisthiazol 482, 484, 497  
Dihydronaphtalènes 448, 449  
1.2-Dihydroxytétraline 449  
Dilactones méthyltétraoxyadipiques 266, 268, 271, 273  
Diméthylaminobenzothiazols 482  
6-Diméthylamino-2-(*p*-diméthylamino-phényl)-benzothiazol 483  
— monoiodométhylé 486  
6-Diméthylamino-3-éthylhexanol-(3) 276  
6-Diméthylaminohexanone-(3) 276

- 6-Diméthylamino-2-(*p*-iodotriméthylaminophénol)-benzothiazol 483, 486, 487  
 2,8-Diméthyl-7-aminonaphthalène 446  
 2-(*p*-Diméthylaminophénol)-6-amino-benzothiazol 484, 495  
 2-(*p*-Diméthylaminophénol)-benzothiazol 485, 486, 488  
 6-Diméthylamino-2-phénol-benzothiazol, iodométhylate de — 486, 487  
 2-[*p*-Diméthylaminophénol]-6-diméthylaminobenzothiazol 482, 483, 484, 491 bis-iodométhylate 483, 486, 487, 492 monoiodométhylate 483, 484, 486, 487, 492  
 2,8-Diméthyl-5,7-diaminonaphthalène 444  
 2,8-Diméthyl-5,7-dinitronaphthalène 441, 444, 445  
 2,11-Diméthyldodécadiène 369, 371  
 2,11-Diméthyldécane 367, 372  
 2,11-Diméthyldécane-2,11-diol 368  
 2,19-Diméthyleicosadiènes 374  
 2,19-Diméthyleicosane 367, 373, 376  
 2,19-Diméthyleicosane-2,19-diol 374  
 2,8-Diméthyl-7-hydroxynaphthalène 447  
 1,5-Diméthyl-naphthalène 430  
 1,8-Diméthylnaphthalène 430, 431  
 2,8-Diméthylnaphthalène 440, 442, 444  
 2,8-Diméthyl-7-nitronaphthalène 446  
 $\beta,\beta'$ -Dioxytriéthylsulfonium, chlorure et bromure de — 590 iodure de — 587, 590  
 Diphénylamine, radicaux substitués de — 155  
 2,2'-Diphénylbenzobisthiazol 484, 496  
 Disulfure d'*o*-aminophényle 481, 483, 488  
 1,4-Dithiane 586  
 Ditrityl-adonite 508  
 Ditrityl-arabite 509  
 Ditrityl- $\alpha$ -glucoheptite 511  
 Ditrityl-glycol 511  
 Ditrityl-mannite 509  
 Ditrityl-mésoérythrile 507  
 Ditritylsorbite 510  
 Ditritylxylite 508  
 Dosage polarographique du chrome en présence d'aluminium 406  
 Dosage polarographique du cuivre, du bismuth, du cadmium 354

**E**

- Écarlate de Biebrich, adsorption 322  
 Électrocapillaire, zéro —, action sur les maxima polarographiques 422  
 Électrocapillarité, dégradation du zéro électrocapillaire 324  
 Électrode de calomei 120  
 Électrode de mercure indicatrice 117, 118  
 Electroosmose en solutions aqueuses 111  
 Électroréduction du fer, du chrome 409, de l'aluminium 410  
 Énergie libre et théorie des opérations chimiques 43  
 Entropie et théorie des opérations chimiques 43  
 Épirhamnite 500  
 Érythrose 252  
 Érythrosine, action dégradante sur les maxima polarographiques 322  
 Étain 73  
 Éther 4-diméthylaminobutyrique 277  
 Éther éthylique d'acide sébacique 369  
 Éthers triphénylméthyliques 499  
 Éthylènediamine 548  
 Explosifs, dosage des nitrites au moyen du polarographe 131

**F**

- Fer, dosage du — 379  
 Fer malléable 73  
 Ferrite dans le système *Fe-C-Si* 63, et  
 Fonte 73  
 Fuchsine acide, action dégradante sur les maxima polarographiques 319  
 Fuchsine, base de — et l'hexanitrodiphénylamine 157  
 base de — et l'hexanitrotritane 157  
 Fucite 500  
 Fucose 252, 253, 254, 260, 263  
 Furfural 258, 431

**G**

- Galactose *d* 252, 253, 254, 261, 263  
 Gentibiose 499  
 Glucine 336  
 Glucine anhydre 339, 341  
 Glucinium, azotate de — 339

Glucinium, carbonate de — 339  
 Glucinium, chlorure de — 339  
 Glucinium, dosage pondéral du — 336  
 Glucinium, séparation du — d'avec l'aluminium 346  
 Glucoheptite 500  
 Glucoheptose 252, 253, 254, 262, 263  
 Glucose 252—254, 261, 263  
 Glycocollates de cuivre 138, 139, 150—152  
 Glycocollates de nickel, de cobalt, d'étain 153—154  
 Glycocollates de zinc 135, 136, 137, 138, 140—150  
 Glycocolle 135, 466  
 Glycol 500  
 Graisse des os 73  
 Guanidine 187, 336  
 Gulose 252

**H**

Halogénures mercuriques 117  
 Héliantheine, action dégradante sur les maxima polarographiques 322  
 Hexabromobenzène 282  
 Hexabromonaphthalène 282  
 4.4'.4"-Hexaméthyl-triamino-trityle 157, 158, 159, 161, 162, 164, 165, 166, 167  
 4.4'.4"-Hexaméthyl-triamino-trityl-2.4.6.2'.4'.6'-hexanitrodiphénylamine 166  
 4.4'.4"-Hexaméthyl-triamino-trityl-2.4.2'.2".4"-hexanitrotritane 165  
 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-diphénylamine 157, 158, 161, 162, 166, 168, 169  
 Hexanitro-diphénylamine et base du violet cristallisé 157  
 et base de fuchsine 157  
 et trianisylcarbinol 158  
 2.4.2'.2".4"-Hexanitro-tritane 157, 158, 159, 160, 161, 163, 164, 165  
 Hexanitro-tritane et base du violet cristallisé 157  
 et base de fuchsine 157  
 et pipéridine 157  
 Houille mate 85  
 Houille d'Ostrava 86  
 Huile de ricin 368  
 Hydratation de l'ion iode 57

Hydrate d'hydrazine 379  
 Hydrazine, dosage de l'— 286  
 Hydrazones sucrées 432  
 Hydrolyse du chlorure de cobalt 396  
 Hydrogénéation catalytique de la benzidine 171  
 Hydrogène exempt d'oxygène 244, 245  
 Hydroxyde de manganèse 379  
 Hydroxyde ferrique 379  
 1-Hydroxy-2.6-dinitrobenzène 440  
 Hygroscopicité du charbon 81

**I**

2-Imino-3- $\beta$ -bromoéthyl-oxazolidine, bromhydrate de —, picrate de — 582  
 2-Imino-3- $\beta$ -bromoéthyl-thiazolidine 583  
 picrate de — 584  
 2-Imino-3- $\beta$ -chloroéthyl-oxazolidine, chlorhydrate de — 581  
 chloroplatinate de — 582  
 2-Imino-3- $\beta$ -chloroéthyl-thiazolidine 582  
 picrate de — 583  
 2-Imino-3- $\beta$ -halogénoéthyl-oxazolidines 578  
 2-Imino-3- $\beta$ -halogénoéthyl-thiazolidines 579  
 2-Iminooxazolidine 578  
 6-[ $\mu$ -Iodotriméthylaminobenzalamino]-2-[ $\mu$ -iodotriméthylaminophényl]-benzo-thiazol 484, 485, 486, 487  
 $\mu$ -Iodotriméthylamino-benzaldéhyde 485, 489  
 2-[ $\mu$ -Iodotriméthylaminophényl]-benzo-thiazol 483, 486, 487, 490  
 6-Iodotriméthylamino-2-phényl-benzo-thiazol 486  
 2-[ $\mu$ -Iodotriméthylaminophényl]-6-diméthylamino-benzothiazol 483, 485, 486, 487, 492  
 2-[ $\mu$ -Iodotriméthylaminophényl]-6-[ $\mu$ -iodotriméthylaminobenzalamino]-benzo-thiazol 484, 485, 486, 487, 495  
 Iodure de triméthyl-[4-éthyl-4-hydroxyhexyl]-ammonium 279  
 Iodures 121  
 Iodures complexes d'argent et de potassium 58  
 Isooctodécane 367  
 Isotétracosane 367

**J**

Jaune de quinoléine 480

**L**

Lactone 5-cétorhammonique 267, 274

Lactone rhamnonique 265

Lignites 85, 86, 89, 91

Limites de courants, action dégradante de sels sur les — 388

Livres nouveaux :

J. V. Dubský : Selbsttätige Filtrationsapparate 238

V. Kubelka et V. Němec : Die quantitative Gerbmittelanalyse 238

R. Vondráček : Úvod do metalographie 239

A. Hainsík : Lékařská Chemie 377

J. Milbauer et F. Slavík : Nerostné suroviny, jich úprava a zpracování 378

V. Sázavský et K. Šandera : Cukrovarnická analytika 1930 186

Świętłowski : Elektrochemja, Chenja fizyczna, tom IV. 514

Pleśniewicz : Klasifikacja pierwiastków chemicznych 515

T. Miłobędzki : Szkoła analizy jąkościowej 561

Loi des proportions simples et multiples, déduction de la — 25

Lyxose 252, 253, 254, 259, 263

**M**

Manganèse, dosage du — 379

Manganèse, dosage polarographique en présence de nickel, de cobalt, de zinc 406

Manganèse, précipitation 187—203

Manganèse, sels de — 187

Manganèse, sulfates de — hydratés et anhydre 517—519

Mannite 500

Mannose 252—254, 261, 263

Martensite dans le système  $Fe-C-Si$  63

Matières colorantes 155—158

Membranes, effets d'électroosmose avec — 111

Mercurimétrie 116

Mésoérythrite 500

2-Méthyl-1-acétamido-5 . 6 . 7 . 8-tétrahydronaphtalène 454

1-Méthyl-5-amino-naphtalène 328, 330

2-Méthyl-1-amino-naphtalène 450

2-Méthyl-3-amino-naphtalène 447

2-Méthyl-1-amino-5 . 6 . 7 . 8-tétrahydronaphtalène 454

1-Méthyl-3-benzoxyloxy-naphtalène 332

1-Méthyl-5-benzoxyloxy-naphtalène 328, 330

1-Méthyl-5-bromonaphtalène 430

1-Méthyl-8-bromonaphtalène 431

2-Méthyl-8-bromonaphtalène 442

1-Méthyldibromotéraline 451

1-Méthyldihydronaphtalène 451

2-Méthyldihydronaphtalène 453

2-Méthyl-5 . 7-dinitro-8-chloronaphtalène 441, 443

2-Méthyl-5 . 7-dinitro-8-naphtol 441, 442

2-Méthyl-5 . 7-dinitro-8-naphtylmalonate d'éthyle 441, 443

Méthylfurifrol 433, 434

2-Méthyl-1-hydroxy-5 . 6 . 7 . 8-tétrahydronaphtalène 454

1-Méthynaphthalène 328, 329, 431, 449, 450

2-Méthynaphthalène 440, 441, 452, 453

Méthynaphthalènes, dihydrodérivés de — 448

1-Méthynaphthalène-3-sulfamide 332

1-Méthynaphthalène-5-sulfamide 330

1-Méthynaphthalène-3-sulfochlorure 331

1-Méthyl-3-naphtol 329, 331

1-Méthyl-5-naphtol 328, 330

2-Méthyl-8-naphtol 440, 441, 442

2-Méthyl-8-naphtylamine 442

1-Méthyl-3-nitronaphtalène 329

2-Méthylpentoses 265

Méthylphénylhydrazone de galactose 435

Méthylphénylhydrazone de glucose 251

Méthylphénylesazone de fructose 437

Méthyltétrose 252

Microstructure dans le système fer-carbone-silicium 63

Monoamide succinique diméthylée 276

Mutarotation des osazones sucrées 438

**N**

- Nickel 73  
 Nickel, chlorure de —, action de chlorures minéraux 312  
 action des déshydratants 235  
 comportement anormal 223  
 étude polarographique des solutions 223  
 formation de complexes 311  
 spectres d'absorption des solutions 302  
 survoltage cathodique 223  
 voltage de décomposition 229  
 Nickel, dépôt électrolytique irréversible 237  
 Nickel, dosage polarographique en présence de cobalt, de zinc, de manganèse 406  
 Nickel, potentiel de dépôt 224  
 Nickel, sels complexes internes de — 548  
 Nitrites, dosage polarographique 131  
 $\mu$ -Nitrodiphénylamine 158, 159, 164  
 2-[ $\mu$ -Nitrophényle]-6-aminobenzothiazol 484, 494  
 2-[ $\mu$ -Nitrophényle]-benzothiazol 483, 488  
 2-[ $\mu$ -Nitrophényle]-6-diméthylamino-benzothiazol 483, 484, 490  
 2-[ $\mu$ -Nitrophényle]-6-[ $\mu$ -nitrobenzal-amino]-benzothiazol 484, 496  
 2-[ $\mu$ -Nitrophényle]-6-[ $\mu$ -nitrobenzoyl-amino]-benzothiazol 484, 494  
 Nitroprussiate de sodium 116  
 Nitroprussiate mercurique 117, 119, 120  
 4-Nitrosopyrocatechine 550

**O**

- Orangé II, action dégradante sur les maxima polarographiques 322  
 Orangé méthyle, action dégradante sur les maxima polarographiques 322  
 Osazones sucrées 432  
 Osazones sucrées mixtes 437  
 $\alpha$ -Oxyaldéhydes 548  
 $\alpha$ -Oxyaldimines 548  
 Oxyde azotique, électroréduction polarographique 126  
 Oxyde d'éthylène 579  
 Oxyde salin de manganèse 188  
 Oxygène, dosage des traces d'— 241

- Oxygène, réduction électrolytique 220  
 $\beta$ -Oxyéthylsulfonium, bases de — libres 591  
 $\beta$ -Oxyéthylsulfonium, composés de — 585  
 Oxyquinoléine 381  
 $\beta$ -Oxytriéthylsulfonium, chlorure et bromure de — 589  
 iodure de — 587, 590  
 Ozone, limite de toxicité 333

**P**

- Parchemin, membranes de — 575  
 Parois poreuses 568  
 Pentabromotoluène 282  
 Pentaérythrite 500  
 Perchlorate mercurique 285  
 Perhydrobenzidine 171—176  
 Phase gamma dans le système  $Fe-C-Si$  61  
 Phases, composants 13  
 deux — en équilibre 15  
 loi de — (Gibbs) 20  
 purification des — 17  
 préparation, définition et distinction 9  
 Phénol 86  
 Phénolphthaléine, action dégradante sur les maxima polarographiques 321  
 2-Phénol-6-amino-benzothiazol 490, 493, 494  
 2-Phénol-6-benzalamino-benzothiazol 493  
 2-Phénol-benzothiazol 488  
 2-Phénol-6-diméthylamino-benzothiazol 482, 483, 484, 490  
 Phénylhydrazide double de l'acide  $\alpha$ -méthyl-tétroxadiapique 268, 273  
 Phénylhydrazides 250  
 Phénylosazone de glucose 437  
 Phénylosazone de lactose 435  
 Phénylosazone de rhamnoglucose 434  
 Phosgène 73  
 Photographiques, effets — des rayons combinés, cathodiques, X et autres 536  
 Photographiques, plaques —, à la radiation thermique 537  
 aux rayons cathodiques 537  
 leur exposition aux rayons X 536  
 Picrates du 1.5- et 1.8-diméthylnaphtalène 431

Pipéridine 157, 163, 164  
 Platine colloïdal comme catalyseur dans la réduction de la benzidine 172  
 Plomb 73  
 Plomb, dosage polarographique en présence de cuivre, de bismuth, de cadmium 354  
 Points eutectoides dans le système *Fe-C-Si* 61  
 Polarographie, action dégradante des colorants organiques sur les maxima polarographiques 314  
 Polarographie, études polarographiques : Action des colorants organiques 314  
 Courants de limite 385  
 Disparition des courants d'adsorption 418  
 Dosage du cuivre, du bismuth, du plomb, du cadmium 354  
 Dosage du fer, du chrome, de l'aluminium, du nickel, du cobalt, du zinc, du manganèse 406  
 maxima polarographiques positifs 421, négatifs 421  
 Hydrolyse du chlorure de cobalt 396  
 Réduction de l'oxyde azotique 126  
 Solutions de savon 216  
 Potassium, iodure de —, transport électrolytique 53  
 Potentiels de courant 563  
 Potentiels de dépôt, cas anormal du cobalt 396  
 Potentiel de dépôt du nickel 224  
 Potentiels électrocinétiques des parois poreuses 568  
 — des membranes de parchemin 575  
 — par les potentiels de courant 563  
 Précipité blanc non fusible 381  
 Primvère 434, 499  
 Proportions multiples et simples, loi des — 25  
 Pyridine 381  
 Pyronine, action dégradante sur les maxima polarographiques 322

**Q**

Quinoléate acide d'argent 470  
 — de cuivre 475  
 — de sodium 469

Quinoléate cupriammonique 478  
 — cupripotassique 478  
 — cuprisodique 476.  
 Quinoléate normal de cuivre 471—474  
 Quinoléine 465

**R**

Radiation thermique, effet sur la plaque photographique 545, 598  
 Radicaux, leur combinaison dans les colorants 155  
 Rayons cathodiques, effet photographique des — 539  
 Rayons X, action sur la plaque photographique 541  
 Réactions, théorie des — 10  
 Réduction catalytique de la benzidine 171  
 Réduction de l'oxyde azotique 126  
 Réduction électrolytique de l'oxygène 220  
 Ribose 253, 254, 260, 263  
 Rhamnite 500  
 Rhamnoglucose 434  
 Rhamnohexite 500  
 Rhamnohexose 252—254, 262, 263  
 Rhamnose 252—254, 260, 263  
 Rhodanures 123  
 Rhodéose 252  
 Rouge d'alizarine, adsorption 321

**S**

Savons, solution de —, recherches polarographiques 216  
 Sel de Seignette 341  
 Semicarbazide, dosage de la — 286  
 Semi-coke 85  
 Solubilité du nitroprussiate mercurique 119  
 Solvatation, effet de — sur le spectre *K* 210  
 Sorbite 500  
 Spectres, absorption de la raie *X* dans le spectre *K* du cobalt 205  
 Spectres d'absorption des colorants mixtes 158, 169  
 Spectres d'absorption des solutions de chlorure de nickel 302

Spectroscopie, recherches spectrales sur le chlorure de nickel 302  
 Sucres-alcools 499  
 Sulfate de fer et d'ammonium, emploi du — pour déceler des traces d'oxygène 242  
 Sulfone  $\beta,\beta'$ -dichlorodiéthylique 588  
 Sulfure de  $\beta,\beta'$ -dichlorodiéthyle 585  
 Sulfure de  $\beta,\beta'$ -dichlorodipropyle 585  
 Sulfure de  $\beta,\beta'$ -dioxy-diéthyle 585  
 Sulfure d'éthyl- $\beta$ -oxyéthyle 588  
 Survoltage du dépôt d'hydrogène et courant de limite 394  
 dépendance de la présence de sels neutres 394  
 Système *Fe-C-Si*, constitution 61

**T**

Théorie de la valence 29  
 Théorie des opérations chimiques 32  
 Thiazol, dérivés de — 480  
 Thiodiglycol 585  
 Thioflavine, groupe de la — 480  
 Thioflavine *T.* 480, 486  
 Tellure, dissolution de  $CO_2$  dans le — 93  
 Tétrraaminopyrocatechine 559  
 Tétrabromure du 2.11-diméthylodéca-diène-(1.11) 372  
 Tétrachlorure de carbone 73  
 Tétr-[diméthylamino]-téraphénylhydrazine 155  
 Tétrahydronaphtalène 448  
 Tétranitrosopyrocatechine 550  
 Tétratritylpentaérythrile 512  
 Titrage potentiométrique 117  
 Toxicité, limite de — de l'ozone 333  
 Transport électrolytique de l'eau 53  
 Transport électrolytique en solutions aqueuses 111  
 Transport, nombres de — de l'ion hydrogène 54, 56  
 de l'ion potassium 57  
 4.4'.4''-Triaminotriyl-2.4.6.2'.4'.6'-hexanitrodiphénylamine 168  
 4:4':4''-Triamino-trityle, base de fuchsine 157, 168  
 Trianisylcarbinol 158

$\beta,\beta'',\beta'''$ -Trichloro-triéthylsulfonium, chlorure de — 592  
 Triméthylphénylammonium 187  
 $\beta,\beta',\beta''$ -Trioxytriéthylsulfonium, bromure de — 59  
 chlorure de — 587, 588, 591  
 iodure de — 587, 591  
 Triphénylchlorométhane 499  
 Triphénylméthane 155, 156  
 Triphénylméthyle 156  
 Trityle 156  
 chlorure de — 499  
 Trityl-épirhamnite 505  
 Trityl-fucite 505  
 Trityl-rhamnite 504  
 Trityl-rhamnohexite 506  
 Troostite 63 et s.  
 Tropéoline, action dégradante sur les maxima polarographiques 322

**V**

Valence, théorie de la — 29  
 Vers de farine, action toxique de l'ozone sur les — 333  
 Vert d'iode à partir du violet cristallisé 487  
 Vert malachite 487  
 Vert méthyle, action dégradante sur les maxima polarographiques 322  
 Violet cristallisé 487  
 base du — 157, 160—162

**W**

Wald François, esquisse biographique 3  
 liste des publications 5

**X**

Xylite 500  
 Xylose 252, 253, 254, 259, 263

**Z**

Zinc 73  
 Zinc, *o*-aminophényl-mercaptide de — 483, 488  
 Zinc, dosage polarographique du — en présence de nickel, de cobalt, de magnanèse 406

# Journal de chimie=physique.

Le Journal de Chimie=physique, fondé en 1903 par Ph. A. Guye, a été repris par la Société de Chimie=physique en 1923. Il publie comme par le passé les travaux de Chimie=physique effectués en particulier en Belgique, France et Suisse. Le tome 25 (1928) publié par les soins de la Société forme un fort volume de 752 pages.

## PRIX DE L'ABONNEMENT:

### *Abonnés ordinaires:*

France et pays à change voisin ou inférieur **125** Frs. français.

Autres pays **25** Frs. suisses ou \$ 5.

### *Membres de la Société de Chimie=physique:*

France **60** Frs. français.

Etranger |  
Pays à change voisin  
ou inférieur **80** Frs. français.  
Autres pays **20** Frs. suisses ou \$ 4.

**Libraires:** Les abonnements pris par les libraires ne sont acceptés qu'aux prix de 25 frs. suisses ou dollars 5, à l'exception des abonn. français ou pays à change voisin servis directement par les Presses Universitaires de France. Le prix de ces abonnements est de 125 frs. français. Adresser les demandes de spécimens et demandes d'abonnements aux Presses Universitaires de France, 49 Boulevard Saint-Michel. Paris (Ve).

## PRIX DES ANNONCES DE LA »COLLECTION«.

Page entière **400** Kč par insertion. Page entière de la couverture **600** Kč.

Pour les fractions de page prix proportionnels.

En cas d'insertion régulière  $10\%$  de rabais.

## RATES FOR ADVERTISEMENTS IN THE »COLLECTION«.

Full page, one insertion  
**400** Kč, cover-page, **600** Kč;  
for the fractions rates proportional.

For regular insertions  $10\%$  reduction.

# ING. GOTTHARD J. DRÍZA

PRAGUE II., CHARVÁTOVA 3

TEL. No. 314-48

APPAREILS EN VERRE  
AVEC RODAGES  
À L'ÉMERI NORMAUX  
ET UNIFORMES

GLASS APPARATUS  
WITH NORMAL AND  
UNIFORM GROUND  
JOINTS

#### Avantages:

propreté du travail, étanchement parfait, économie de temps, échange facile des pièces.

#### Articles pour laboratoires d'analyse:

pissettes, flacons laveurs, appareils Kipp, extracteurs Soxhlet, Knöfller, Landsiedl et autres, appareils pour le dosage de l'eau au moyen du xylène et le tétrachlorure de carbone, ballons jaugés, appareils pour le dosage du soufre (Corleis, Jenner, Royen, Schulte-Franke, Voigt, etc.) de l'arsenic (Ledebur, Lockeman), de l'azote (Kjeldahl, Vogtherr), des peroxydes (Bunsen-Hempel) etc. etc.

#### Articles pour travaux de préparation:

appareils pour la manipulation des gaz, pour travaux dans le vide et dans des gaz inertes, pour distillation, colonnes distillatoires (Hempel, Widmer, etc.), entonnoirs à séparation, mélangeurs, etc. etc.

Demandez le prix - courant!

#### Advantages:

perfect fitting, clean work, economy of time, parts easily exchanged and restored.

#### Articles for analytical laboratories:

washing-flasks, wash-bottles, Kipp apparatus, measuring flasks, Soxhlet, Knöfller, Landsiedl and other extractors, apparatus for the determination of water by xylol and carbon tetrachloride, of sulphur (Corleis, Jenner, Royen, Schulte-Franke, Voigt etc.), of arsenic (Ledebur, Lockeman), of nitrogen (Kjeldahl, Vogtherr), of peroxides (Bunsen-Hempel) etc. etc.

#### Articles for preparative laboratories:

apparatus for work with gases, in vacuo and in inert gases, for distillation, distillation columns (Hempel's, Widmer's, etc.), separating funnels, stirrers etc. etc.

Ask for prospectus!

## ÉDITORIAL.

Le présent volume est dédié à la mémoire de l'éminent chimiste-théoricien et philosophe tchèque FRANÇOIS WALD. Primitive-ment il a été conçu comme numéro jubilaire pour le 70<sup>ème</sup> anniversaire du professeur Wald (9.I 1931). Hélas, peu de temps avant cette date le décès de notre regretté savant (19/X 1930) a cruellement changé la publication jubilaire en commémorative.

L'édition nous en a été facilitée non seulement par les nombreux auteurs de mémoires, mais encore par l'efficace concours matériel de plusieurs de nos importants établissements industriels. C'est aux sociétés suivantes que s'adressent nos remerciements très sincères:

This volume is dedicated to the memory of the prominent Czech theoretical chemist and philosopher Professor FRANCIS WALD. Originally it was intended as a jubilee number in honour of Professor Wald's seventieth birthday (January 9th 1931), yet closely before that date his death, on October 19th cruelly changed the festival publication into a commemorative one.

The preparation of this volume was not only aided by the numerous scientific contributors but equally willingly by many of our important industrial undertakings, who have supported this publication financially. Our sincere thanks in this respect are especially due to the:

Akciaová společnost dříve Škodovy Závody, Praha.

Báňská a Hutní Společnost, Praha.

Českomoravská-Kolben-Daněk, Akciová společnost.

Pražská Železářská společnost.

Sdružení Československých Průmyslů Chemických.

Ústřední Spolek Čsl. Průmyslu Cukrovarnického.

Ústřední Svaz Průmyslníků Československých.

Vítkovické Horní a Hutní Těžířstvo,  
Moravská Ostrava-Vítkovice.

E. Votoček.

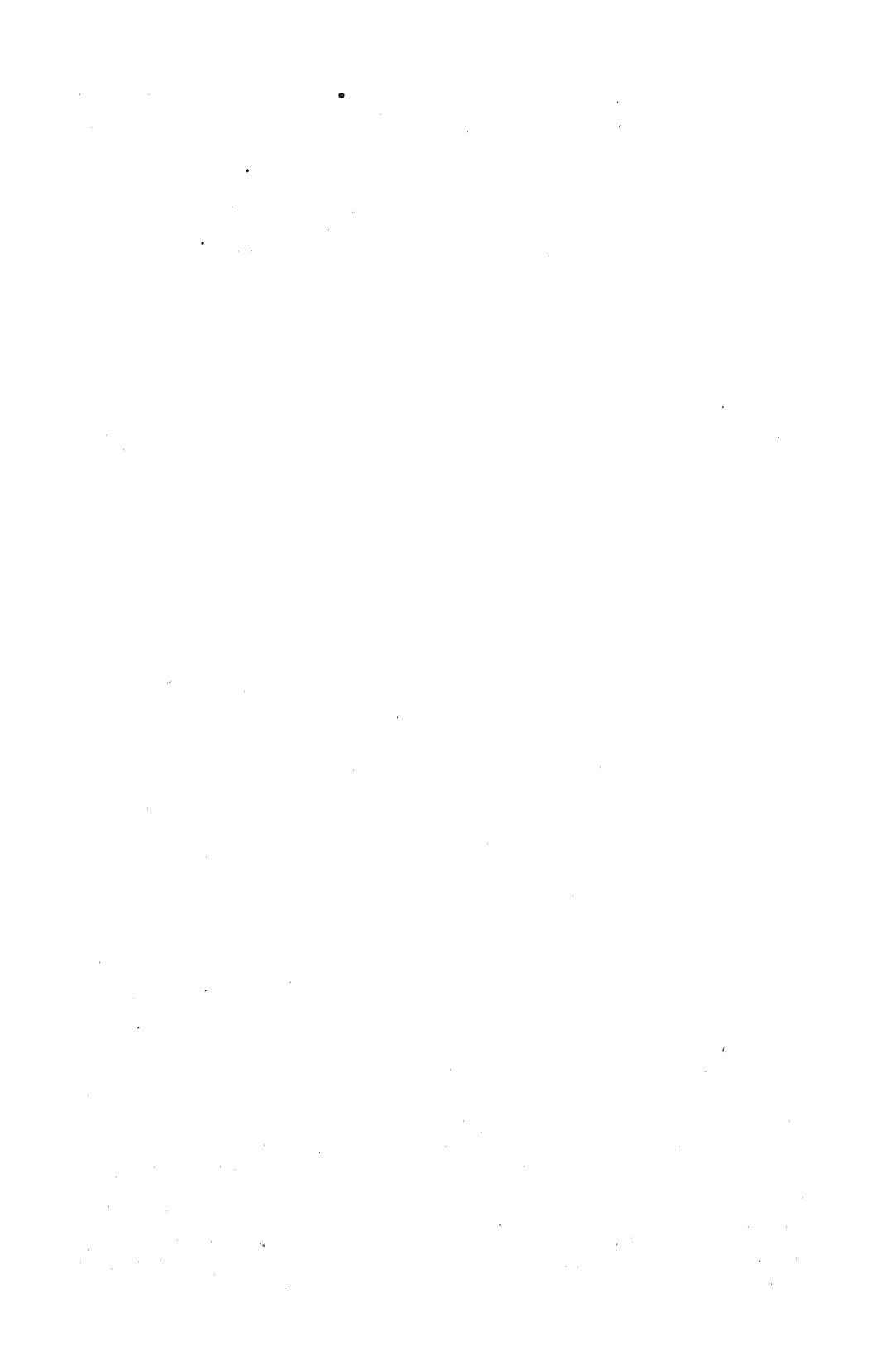
J. Heyrovský.





NEOTYPHE UNIE

Prof. František Václav



## THE LIFE OF PROFESSOR FRANCIS WALD

by J. BABOROVSKÝ.

Professor Francis Wald was born on January 9, 1861 at Brandýsek near Slaný in Bohemia, where his father, a German immigrant from Chemnitz, was a foreman in the workshops of the "State-Railway Company". His mother too was of German origin, from Nýdek (Neudeck) near Karlovy Vary (Karlsbad). Francis was their youngest child and only son; when he lost his father he was in the tenth year of his age. Already in his early youth he showed a remarkable resoluteness and independence of mind. Growing in an entirely Czech environment he went, when he was only five years old, to a private Czech school in his birth-place and later on a public Czech school at Kladno, whither his parents moved after the Prussian war. There he had a very good teacher Joseph Hálek, who inspired him especially for mathematics and of whom he retained a lifelong pleasant memory. Then he attended the first class of the Czech State-Middle-School ("Real School") at Prague, but having obtained a bursary from the "State-Railway Company" he was obliged to visit the corresponding German Real School in the same city. There he was influenced by several patriotic Czech teachers and, as to his scientific development, especially by the German Joseph Richter, to whom he dedicated in 1889 his book "*Die Energie und ihre Entwertung*". After that he entered the chemical department of the German College of Technology at Prague leaving it in 1882 without passing the final examination, which was not required by private contractors, to accept a position as chemist in the laboratory of the "Prague-Iron-Works Company" (*Pražská Železářská Společnost*) at Kladno and became its chief chemist in 1886.

Wald remained in Kladno, where he married, for twenty six years, and during this time he devised or adapted several analytical methods for the needs of metallurgical practice and could exert also a marked influence in different ways on the whole management of the Kladno works. In 1891 he studied extensively the combustion

of gases in Martin's furnace and discovered the right proportion between the amount of gas to be burned and the amount of air, necessary for an economical utilization. However, as he did not succeed, at that time, to induce the managers to utilize his results in practice, he turned his mind from the applied science to theoretical study, pursuing it first in his free time beside his exhaustive laboratory work. Later on he obtained enough leave from routine-work in order that he may continue his private researches with more comfort, and this response of his employers to his heart's desire he always acknowledged with great gratitude.

In 1908 followed the call to a chair of theoretical and physical chemistry and of metallurgy at the Faculty of Chemico Technological Engineering of the České Vysoké Učení Technické in Prague. His designation to this professorship was warmly supported by Wilhelm Ostwald, who repeatedly, and especially in his Faraday-Lecture in 1904, emphasized the importance of Wald's theoretical conceptions, as well as by the physicists Ernst Mach in Vienna, in whose "Prinzipien der Wärmelehre" Wald's name and work is often mentioned honourably, and Pierre Duhem in Bordeaux, while President Masaryk, then Professor in the Charles' University, advocated his appointment as professor at the České Vysoké Učení Technické in Brno already in 1900.

In the same year, 1908, Wald lost his beloved wife, of whom he had four sons and one daughter. He held his chair twenty years and twice during this time held the office of the Dean of the Chemico-Technological Faculty and once that of the Rector of the whole College. In 1928 Professor Wald was struck by an apoplectic fit from which he never recovered completely. He lived then with his youngest son in the country near Vítkovice in Moravia. Short time before his final retirement Professor Wald also lost his only daughter and his eldest son. He gradually grew weak afterwards, though his mind remained unbroken, clear and even occupied with difficult scientific problems until the last moments, when he passed away quietly on October 19, 1930 having almost the age of seventy years.

Professor Wald's truly original scientific achievements will be dealt with in another place of this commemorative volume. Here it must suffice to point out, that he had many scientific interests besides chemistry, a great passion for truth and a very strong Czech patriotic feeling.

---

ANT. ŠIMEK:

BIBLIOGRAPHIE  
DES TRAVAUX  
SCIENTIFIQUES

BIBLIOGRAPHY  
OF SCIENTIFIC  
COMMUNICATIONS

publiés par

published by

F R A N T I Š E K W A L D.

- 1881 Studie über Energie produzierende chemische Prozesse. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien*, II. Abt., 83, 504—24.
- 1887 Zur Theorie der chemischen Gleichgewichtszustände. *Z. physikal. Chem.* 1, 299—300.  
Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. I. *Z. physikal. Chem.* 1, 408—15.
- 1888 Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. II. *Z. physikal. Chem.* 2, 523—30.  
O druhé větě mechanické theorie tepla. I. *Chem. Listy* 12, 169—79.  
O grafickém výpočtu chemických rozborů. *Chem. Listy* 12, 201—3.
- 1889 O druhé větě mechanické theorie tepla. II. *Chem. Listy* 13, 141—50.  
Ein Beitrag zur Theorie der Krystallisation. *Z. physikal. Chem.* 3, 572—87.  
Die Energie und ihre Entwertung. Verlag Wilh. Engelmann, Leipzig. Pp. 105.  
Příspěvek k teorii krystalisace. *Chem. Listy* 13, 233—40, 265—72.  
*Věstník král. české společnosti nauk*, 271—287.
- 1891 Hypothese o dissociaci elektrolytů. *Chem. Listy* 15, 10—17.  
Pokroky v železářství. *Chem. Listy* 15, 128—31.  
O energii tepelné a mechanické při lučebných pochodech. *Chem. Listy* 15, 228—30.

- 1891 Sušení látek hygrokopických. *Chem. Listy* 15, 240—41.  
 Notiz über die Adhäsion beim Gefrierpunkte. *Z. physikal. Chem.* 7, 514—17:  
 Der Energieinhalt und seine Rolle in Chemie und Physik. (Bemerkungen zum gleichnamigen Aufsatz des H. Willh. Meyerhoffer.)  
*Z. physikal. Chem.* 8, 272—77.  
 O směru samičinných lučebných reakcí. *Rozpr. České Akademie* II. tř., 1, 873—79. *Chem. Listy* 17, 113—20.
- 1892 Vylučování síry ze surového železa. *Chem. Listy* 16, 91—93.  
 Redukce železné rudy nučické. *Chem. Listy* 16, 149—53.  
 O aluminiu. I. *Chem. Listy* 16, 331—36, 365—70.
- 1893 O aluminiu. II. *Chem. Listy* 17, 17—23.
- 1894 Genesis zákonů stoichiometrických. I. *Chem. Listy* 18, 2—4, 34—36, 54—55, 70—72.
- 1895 Genesis zákonů stoichiometrických. II. Nástin theorie obecné.  
*Chem. Listy* 19, 253—55.  
 Die Genesis der stöchiometrischen Grundgesetze. I. *Z. physikal. Chem.* 18, 337—75.
- 1896 Die Genesis der stöchiometrischen Grundgesetze II. *Z. physikal. Chem.* 19, 607—24.  
 Gibbsovo pravidlo. *Chem. Listy* 20, 96—99, 115—18.  
 Chemistry and its Laws. *J. Physical. Chem.* 1, 21—33.
- 1897 Lučebné proporce. I. *Chem. Listy* 21, 83—86, 101—04, 127—30.  
 Lučebné proporce. II. *Chem. Listy* 21, 166—68, 193—95, 233—35.  
 Die chemischen Proportionen. I. *Z. physikal. Chem.* 22, 253—67.  
 Die chemischen Proportionen. II. *Z. physikal. Chem.* 23, 78—89.  
 Phasenregel und physikalische Eigenschaften chemischer Verbindungen. *Z. physikal. Chem.* 24, 315—24.  
 Notiz über eine sehr merkwürdige Erscheinung. *Z. physikal. Chem.* 24, 509—12.  
 Elementare chemische Betrachtungen. *Z. physikal. Chem.* 24, 633—50.
- 1898 Elementární úvahy lučebné. *Chem. Listy* 22, 161—65.  
 Verbindung und Substitution. *Z. physikal. Chem.* 25, 525—35.  
 Die rechnerischen Grundlagen der Valenztheorie. *Z. physikal. Chem.* 26, 77—95.

- 1899 Was ist ein chemisches Individuum. *Z. physikal. Chem.* 28, 13—16.
- 1900 Jak vzniká pojem lučebné součásti. *Chem. Listy* 24, 220—24, 241—44.
- Étude critique sur les principaux concepts fondamentaux de la chimie. *Bibliothèque du Congrès internat. de Philosophie*. Paris. III. Logique et Histoire des Sciences, 545—93.
- 1901 O kruzích reakčních. *Chem. Listy* 25, 7—11.
- Theoréma o rozmanitosti fází dokonale analytičných. *Chem. Listy* 25, 89—93, 113—17.
- Idealism a materialism v přírodní vědě. *Naše doba* 8, 721—28, 801—09.
- 1902 Úvahy o theorii chemických operací. *Chem. Listy* 26, 1—4, 25—29, 31—34.
- Kritische Studie über die wichtigsten chemischen Grundbegriffe. *Ann. d. Naturphilosophie* 1, 15—19, 182—216.
- Über einen alten Denkfehler in der Chemie. *Ann. d. Naturphilosophie* 1, 470—72.
- 1903 Über die Mannigfaltigkeit chemischer Erscheinungen. *Ann. d. Naturphilosophie* 2, 108—32.
- Neuer Apparat zur Sauerstoffbestimmung im Eisen und anderen Metallen mittels Wasserstoff. *Chem.-Ztg.* 27, I, 588, *Stahl und Eisen* 23, 847.
- 1904 Neue Ableitung der Gibbsschen Phasenregel. *Ann. d. Naturphilosophie* 3, 283—93.
- 1905 O poměru přírodních věd k filosofii jinde a u nás. *Přehled* 3, 33—34.
- Ethika naší přírodovědecké literatury. *Přehled* 3, 162—64.
- Ještě slovo o ethice naší přírodovědecké literatury. *Přehled* 3, 350—51.
- 1906 Bausteine zu einer neuen chemischen Theorie. *Ann. d. Naturphilosophie* 5, 271—91.
- Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich? *Chem.-Ztg.* 30, 963—64, 978—79.
- 1907 Dimitrij Ivanovič Mendělějev. *Přehled* 5, 435—37.
- Marcelin Pierre Eugène Berthelot. *Přehled* 5, 495—97.
- Das nächste Problem der Chemie. *Ann. d. Naturphilosophie* 6, 1—15.

- 1907 Nochmals über das nächste Problem der Chemie. Antwort an Herrn Prof. Nasini. *Ann. d. Naturphilosophie* 6, 229—40.  
Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich? *Chem.-Ztg.* 31, 756—58, 769—70.  
Poměr věd přírodních k mathematice. *Přehled* 6, 7—8, 36—37.
- 1908 Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich? *Chem.-Ztg.* 32, 299—301, 1249—50, 1276—79.  
Über die Ableitung stöchiometrischer Gesetze. *Z. physikal. Chem.* 63, 307—24.  
Neue Betrachtungsweise chemischer Vorgänge. *Z. öst. Ing. u. Arch.-Ver.* 60, 321—23, 337—41.
- 1909 Mathematische Beschreibung chemischer Vorgänge. *Ann. d. Naturphilosophie* 8, 214—65.  
Chemie a mathematika. *Chem. Listy* 3, 281—88.  
Experiment a theorie v chemii. *Chem. Listy* 3, 358—63, 408—16.  
*Věstník králov. české spol. nauk, tř. mat.-přír.*, IX, pp. 24.
- 1914 Zapomenutý problém chemické theorie. *Chem. Listy* 8, 277—79.
- 1916 Nová soustava chemických vědomostí. *Chem. Listy* 10, 67—76.
- 1918 Chemie fází. Vydala Česká akademie věd a umění. Pp. 72.
- 1921 Quelques réflexions sur le mémoire de M. Louis Dubreuil. *Bull. Soc. chim.* [4], 29, 266—71.
- 1929 Základy theorie chemických operací. *Sborník přírodovědecký II. tř. České akademie věd a umění* 6, pp. 13.  
On the analytical methods for the estimation of manganese in steels, as devised by Prof. F. Wald, see:
- 1925 Manganbestimmung in mit Kobalt hochlegierten Spezialstählen. E. Klíma, *Chem.-Ztg.* 49, 709 und 1074.
- 1929 Über die Manganbestimmung im Stahl nach Wald. J. Kassler. *Chem.-Ztg.* 53, 719.

## F. WALD'S THEORY OF PHASES AND OF CHEMICAL STOICHIOMETRY

by A. KŘÍŽ.<sup>\*)</sup>

### I. Introduction.

In this article the present author has endeavoured to treat in a systematic manner the chief ideas of Professor F. Wald bearing on his theory of phases and chemical stoichiometry. The main source were Wald's original communications and a manuscript "on the phase rule", which has not yet been published. A deeper penetration into Professor Wald's ideas allowed frequent personal discussions for which the present author had the opportunity chiefly in the years 1913—1918 when his assistant at the Czech High Polytechnical School in Prague.

Professor Wald has read and approved this article; paragraph III. he partially worked out himself.

### II. Phase.

In chemical operations we require the starting material to be as much as possible homogeneous, i. e. to exhibit in different parts the same properties. We therefore homogenize crude heterogeneous material by separation, filtration, centrifuge etc. The resulting homogeneous medium is called a *phase*.

Phases are identified according to their behaviour when brought into intimate contact. All substances which mix continuously and homogeneously are counted as one phase. A systematic classification of such phases is not yet made. They might be divided according to the states of aggregation. The gaseous phase is only one, since all gases and vapours mix continuously, never forming sharp boundaries. More numerous are liquid phases, their number, however, is not yet

<sup>\*)</sup> A similar treatise by the same author has been incorporated in Professor J. Babrovský's Czech textbook of "Theoretic and physical chemistry", 2nd. ed. (1926) p. 479—497.

known. Distilled water, sea-water, aqueous solutions, alcohol and other liquids belong to one phase, which could be denoted "aqueous". Melting ice is converted into liquid water, yet it forms a sharp boundary, which indicates two phases. Ether belongs to another phase than water, another again is oil, a still different is mercury etc.

In the solid state it is difficult to decide, whether substances belong to one phase or not, as the process of diffusion is, owing to its slowness, difficult to follow. We may sometimes obviate this difficulty, if we can dissolve the substances and let the solution crystallize. If the crystals are homogeneous, both substances belong to one phase.

The phases are characterized according to their physical and chemical properties. Physical properties are: temperature, pressure, volume, density, colour, refractive index, conductance of heat, light, electricity and sound, optical rotation etc. The chemical nature of phases is judged according to the resultants of their intimate interaction. If changed chemically, the phase gives other resultants than before its change; chemically different phases possess always different physical properties. This, however, must not be reversed, since substances of different physical properties might yield the same resultants.

### III. Theory of operations, actions and reactions.

Almost all changes in the inorganic world might be regarded as results of certain actions of an experimenter. Yet all changes which we can imagine, are not realizable. The motion of the globe cannot be directed, coal cannot be magnetized, radioactive disintegration cannot be stopped.

However, there are many changes, which would never take place without human effort, e. g. the isolation of metals from ores, the preparation of the majority of chemical compounds, three-phase current etc. These changes are the effect of human work and according to man's will might or might not occur. In this domain, which is the field of experimental science, man is an independent factor.

Let us consider the connection between our action and the changes to which phases respond.

As an example take a gas contained in a suitable apparatus viz. a cylinder with a frictionless piston; the cylinder is, further, furnished with a stop-cock, through which gas might be added or removed, and the whole apparatus is made of a thermally adiabatic material excepting its bottom, which is thermally conductive but furnished with a thermal isolator. This isolation is freely removable.

This apparatus can perform three *operations*: change the amount of gas, change its volume, change its heat content through the removable thermal isolation, if we bring the bottom into contact with hotter or cooler bodies.

After each operation we have to wait until a state of equilibrium is reached, since we want to study the connection of such states with our operations or with the numerical expressions of the magnitude of the operations and do not intend to consider processes out of equilibrium, which accompany changes of phases.

Let us further assume that we possess no means for more operations than the three mentioned. The operations are independent one of the other, i. e. each one can be carried out singly and to an arbitrary extent. If heat were material ("fluidum"), as was once supposed, the defined three operation would suffice to determine precisely the state of equilibrium of the gas. Yet we know already for long time that heat is convertible into work and vice versa. The heat content of a gas might be changed not only by letting heat pass through the thermally conductive bottom of the cylinder, but also by performing in the thermally isolated cylinder changes in volume, i. e. doing work. Hence we would not be able to distinguish afterwards how the change of state has been effected, i. e. numerical magnitudes expressing our operations would not precisely determine the state of our system. This difficulty may be obviated by using deliberately our freedom of operations so as to perform them in a way excluding any further uncertainties. Here we shall make use of our knowledge of the heat equivalent of work and in changing the volume of the isolated gas or of any other phase, we shall measure simultaneously the work done, recalculate it as heat and square up by adding or subtracting this heat.

The energy content of our gas could be varied also by adding through the stop-cock e.g. warmer gas or by pressing the piston into the cylinder with expenditure of work. To obviate this ambiguity we have to add from our reservoir gas of the same given temperature and constant pressure; the work involved in this addition is to be measured and compensated by withdrawing an equivalent amount of heat.

If, on the other hand, the amount of gas in the cylinder be lessened, the gas which has escaped has to be brought to the original pressure and temperature of the reservoir, by utilizing the energy of the gas remaining in the cylinder. The energy content of the gas

in its original state in the reservoir may be regarded as zero, similarly as we do it e. g. in thermochemistry.

In this manner we have somewhat complicated our mode of operation, yet gained an important advantage: We are now able to describe quite *definitely* the state of the gas in the apparatus by denoting merely *three* numerical values, viz. the mass of gas in the cylinder, its volume and its energy.

To every change of one of these three values a certain specified change of state corresponds, which — in the given mode of operation — can be effected only in the manner prescribed.

Every change of mass, or volume, or energy of the gas in the cylinder we may then regard as our *action*, which causes a certain *reaction* in the gas. Naturally to a given number of actions the same number of reactions corresponds, which are observable as changes of pressure, temperature, weight and perhaps thermal conductance of the gas etc.

When we describe the state of gas by defining numerically the three actions, we regard all the other properties of gas (e. g. pressure, temperature, heat conductance, density etc.) as definite functions of our three independent actions (mass, volume and energy content); we thus take the view-point of the *actor* i. e. of the person who according to his will can change the state of the given system.

There is, however, yet another view-point possible, viz. that of the *observer*, who only considers the connections of the changes as measured on additional apparatus (manometer, thermometer, balance etc.) without having knowledge of our actions. In this observer's opinion our actions might appear as dependent magnitudes, as functions of the values of pressure, temperature, density etc., which latter he regards as independent.

Yet these two different view-points of regarding all the possible variations of phase changes must agree at least in the number of independent variables, which must be equal. That this must be so is best proved when accepting the reverse to hold: Let the observer require in his observations, say, four variables in the case where the actor suffices with three; the observer would imagine a whole dimension of changes, which the actor is unable to govern or change according to his will. On the other hand, if the observer would suppose that two independent variables suffice, he would miss a whole dimension of changes which the actor can perform. If the actions and reactions, which are regarded as independent, be correctly chosen, any disagreement as to their number is impossible.

If we take the attitude of an observer who chooses his independents differently from the actor, we may term our independent variables as our *freedoms*. The actor's view is, of course, that our freedoms are but reactions of his actions. (The actor and observer need not be different persons, one individual having possibility to consider the system from either of point of view).

By adding the same gas we have performed an action the independent reaction of which was the change of weight; changes of all other properties are functions of this change. However, if another gas be added, we may observe other, sometimes quite new changes of properties, although the total weight of the gases be identical. Thus the colour, smell etc. may change. We denote this as a change of *quality*; by quality we mean here a comprehensive idea of all properties which do not depend on weight. The comparison must be, of course, made at the same temperature and pressure. The whole group of changes, which the original state of the phase thus undergoes, cannot be brought about by another action.

The change of quality does not depend on the absolute weights of the phases, but merely on their ratio. If the ratio of weights be varied continually, the properties are also continually changed. The independent variable which governs the change of quality, we call 'composition'.

The way of expressing the composition will be dealt with in the next chapter. The changes of quality can be brought about by means of the same or of a different phase.

The bringing into contact of substances according to the chosen ratio is to be regarded as an action, the change in composition which follows, is a reaction. The change of composition must be, of course, continuously variable.

#### IV. Phase components.

A phase, which by its transition into the given phase changes continually its quality, may be termed a component of the given phase. If the transition is continuous, like in the case of alcohol and water, both substances are the same phase. If the transition is discontinuous, like salt and water, the phases are different. Salt might exist also in the 'aqueous' phase and become thus a component of the "aqueous" phase. Water, if abstracted from phase, might exist in the gaseous, "aqueous" and ice phases, the latter e. g. as ice I. II. III. . . .

Substances which belong to the same phase and differ in quality, are *varieties* of the phase. Phase components, from which all varieties might be prepared, are called *chemical individuals* or *pure substances*. Their typical properties will be dealt with later on. The composition of the phase is given by the weight-ratio of the pure substances from which the phase was made.

The composition of the phase is, therefore, the more variable, the more pure substances it contains, as more weight ratios are changeable; we may count, however, only such pure substances which are *necessary* to this end, as often the addition of some pure substances is superfluous. Thus, in building up a phase of water, hydrogen chloride and sodium hydroxide, it would be unnecessary to add sodium chloride, since no new phase-varieties are hereby gained. If two pure substances are present in a phase, we may change their ratio in infinite ways; if the necessary components are three, we may have  $\infty^2$  of different varieties, and if the number of pure substances be denoted by  $s$ , we may have  $\infty^{s-1}$  cases.

If  $s$  denotes the number of necessary components of which a phase consists, we may choose  $s-1$  different independent ratios of the components. In the previous chapter we have denoted a change of the ratio of components as an action. With  $s$  components we may thus perform  $s-1$  independent actions by which the composition is changed.

To represent geometrically the qualitative variation of a phase, which consists of two pure substances, we plot on the  $x$  axis the weight of one pure phase and on the  $y$  axis that of the other.

Then all possible varieties are given by rays between the two axes. The coordinates of the points on the ray determine the quantities of the components. If in the plane of the axes a straight line be drawn, representing equal weights, i. e. a line inclined by  $45^\circ$ , any line  $xy$ , drawn from one axis to the other, will cross all rays, which represent the phase varieties.

The  $xy$  line is then a simplified representation of our variety. The limiting point  $x$  will denote one pure substance (e. g. water) the other point  $y$  the other substance (e. g. alcohol). The line  $xy$  may be divided into 100 parts and the percentage of water may be plotted from the point  $x$ , the percentage of alcohol from the point  $y$ .

A system of three components may be represented in an analogous manner by an isoscelous triangle (Gibbs' triangle). This triangle is a part of a plane inclined to the three coordinates by an angle of  $45^\circ$ . The points of the triangle ( $A, B, C$ ) represent pure components,

the sides mean phases consisting of two components and the inside of the triangle presents the varieties of the phase, which contains three components.

The representation of a four-component phase is three-dimensional; more complicated systems have to be represented by polytopes of more dimensions, which are treated in polydimensional geometry. Such polydimensional figures were in this respect recently used with advantage in mineralogy in the study of crystalline mixtures.

## V. Two phases in equilibrium.

Let us study from the view-point of actions and reactions the changes of properties of two phases which are acted upon in the above described apparatus. Our postulate is that both phases should constantly coexist. The amount of each of them might change, but never fall to zero. Let our action be the same as in the treatment of one phase: we can add one of the phases, add or take away heat and move the piston. The changes of properties thus effected will be of two kinds: The pressure and temperature in both the phases are equal; other changes, e. g. the change in volume, weight, density, thermal capacity, total conductance shall acquire in each phase another value and therefore the determination of them must be carried out in each phase separately. However, they are connected definitely; at constant temperature and pressure this may be expressed as function of the mass of single phases.

In the study of changes of one phase we have seen that the number of independent changes was equal to the number of the independent actions performed. If applying this to our case we expect that to three actions three independent reactions will necessarily respond. This means that we have the possibility and liberty to determine freely (of course within the limits given by the special case) three parameters. These determine all the other changeable properties of the system which are their functions.

When working with one phase our actions were the weight, energy and volume of the phase. In the poly-phase system the numbers of freedoms of weight (quantity) is generally equal to the number of phases. In our present case are therefore two freedoms. As we operate only with three independent actions, we cannot have as independent reactions the weight of either phase (denoted  $P_1$  and  $P_2$ ) as well as temperature ( $T$ ) and pressure ( $p$ ), but only three of these. Now experiments teach us that there are two possibilities.

Sometimes we may choose any combination of three out of the four variables ( $P_1$ ,  $P_2$ ,  $p$ ,  $T$ ) i. e.  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $T$ , or  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $p$ , or  $P_1$ ,  $T$ ,  $p$ , or  $P_2$ ,  $T$ ,  $p$ , within certain limits and the phases still coexist. Yet there are cases when the variety of freedom is rather limited. Thus if we choose the combinations  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $T$  or  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $p$  the phases coexist; if, however,  $P_1$ ,  $p$  and  $T$  are chosen arbitrarily, one phase might disappear and our postulate of the coexistence of two phases will not hold. This limitation of the choice of freedom of a two-phase system is the sign of *qualitative identity* of both phases. Thus *two phases have the same quality* (composition), which in a closed system are mutually changeable when choosing an arbitrary pressure and temperature.

## VI. Solution and pure substance.

The essential differences between solutions and pure substances will become evident in a comparison of reactions which our actions produce in the apparatus upon the system of salt-water and steam on one hand and upon the system of chemically pure water and its steam on the other.

Let us limit our actions to two: changes of the energy content and the motion of the piston. We shall add neither the "aqueous" nor the gaseous phase. Let the weight of the gaseous phase be  $P_g$ , the weight of the liquid phase  $P_w$ . Since the sum of the weights of both phases remains constant, we may express the quantitative changes of the phases by the ratio  $P_g : P_w$ . This value represents one freedom.

Apart of the connections which have been hitherto considered, let us follow the changes characterizing *quality* which are due to changes of the ratio  $P_g : P_w$  i. e. which accompany the transition of one phase into the other. To this aim we will isolate a certain fraction of the phase, removing it from the apparatus, and will determine its properties (at the temperature and pressure of the system).

First bring into the apparatus a salt solution and vapour. The two actions allow us to select two freedoms.

If the freedoms are  $P_g : P_w$  and  $T, p = f' (P_g/P_w, T)$ ; if the freedoms are  $P_g : P_w$  and  $p$ , then  $T = f'' (P_g/P_w, p)$ , if, finally,  $p$  and  $T'$  are the independent variables, we have  $P_g/P_w = f''' (p, T')$ .

If the properties of the isolated solution be investigated at various values of  $P_g : P_w$ , it is found that its quality changes. E. g. if the amount of the gaseous phase be increased at the expense of the

liquid one, the remaining liquid will become more concentrated, its saturated vapour pressure will fall, electric conductance will increase, the composition will change. *A continuous change of the weight ratio of the two phases produces a continuous change of the quality of the phase.* This is a property characterising solutions.

The behaviour of pure water and its vapour is, under the same treatment, different. As already mentioned when defining substances of the same quality, only a small variability of properties can ensue. For, if pressure and temperature be chosen, one phase changes quantitatively into the other.

We find further the pressure to be here a function of temperature, yet independent of the ratio  $P_g : P_v$ . Especially essential is the fact that the quality of the liquid phase remains unchanged during evaporation or condensation, being invariant with respect to the ratio  $P_g : P_v$ . It is immaterial here if this ratio be varied through the change of the heat content or through the motion of the piston.

*The pure substance (chemical individual) is thus defined as the phase which in the system does not change its composition in any variation of the freedoms.* Such permanency of properties is, of course, very conspicuous; consequently pure substances drew a special attention and were sooner investigated than solutions.

About an isolated phase we cannot decide whether it is a pure substance or a solution. We have to study it in coexistence with another phase. It has to be emphasized that *all freedoms* of the system should be tried, as only in this manner are we able to distinguish chemical individuals from so called hylotropic phases. Such a hylotropic phase is an aqueous solution of 20·3% hydrochloric acid.

If distilled at normal barometric pressure, its composition remains constant. If, however, the pressure be changed, the composition changes. Such phases are not pure substances but solutions.

## VII. Purification of phases.

By purification of a phase we mean *the decomposition of a generally composed phase into phase components or pure substances.*

For our purifying operations we presume that:

1. More than one phase exists, since only from the difference of phases we derive the idea of phase component. If all were gaseous (as perhaps in the first epoch of the evolution of the world — according to the Kant-Laplace hypothesis) our chemistry would be impossible.
2. The pure substance can form several phases.

3. Every phase cannot comprise all pure substances. Or, to put it analytically, a certain phase cannot possess any composition whatever.

If then an element or compound is a component of phase *A*, but cannot be a component of phase *B*, we get rid of this substance by transforming somehow the phase *A* into *B*; the resulting phase will be purer since it contains one substance less. Such a requisite transformation is evaporation, freezing out, condensation, fractional distillation, extraction.

These purifying methods are denoted as physical. The composition of the phase changes continuously in these methods, the operation has to be, in principle, repeated an infinite number of times. The pure substance may then be separated.

A phase may be also purified *chemically*. In such a case the pure substance is formed in one operation or by a limited, i. e. finite number of operations.

### VIII. A rule connecting the number of independent components, phases and independent changes of quality in the interaction of various substances.

If we bring together various substances under ordinary laboratory conditions, i. e. under changeable temperature and pressure, the number of independent pure substances equals the number of phases increased by the number of possible independent changes of composition. If the number of phases be denoted by *f*, the number of components *s*, and the number of independent changes of quality *q*, the equation holds

$$s = f + q.$$

Here the physical conditions (*T*, *p*), determining the state of the body, might be arbitrary, the observations, however, must be made under identical conditions and at the equilibrium state.

Let us verify this rule on some laboratory experiences.

1. If ice be brought into pure water at ordinary temperature, it changes into water without bringing any qualitative change in the system. We have thus one phase, no change of composition and therefore also one component.

2. If water and ethyl alcohol be mixed, the quality of the "aqueous" phase changes. There are two components, one phase results and thus only one change of quality is possible.

3. If water and ether be mixed, two phases result, an "aqueous" and an "ethereal" one. Both these phases have changed quality, since

some ether has dissolved in the water and some water in the ether. However, none of these changes are independently variable when the two phases coexist; both are mutually saturated. Two components yield here two phases, but no independent qualitative variable.

4. In dissolving common salt in water we have, as long as small amounts are added only one "aqueous" phase and one independent change of composition; if a certain ratio between salt and water be passed, viz. the solubility ratio, two phases coexist without further changes in quality. Thus before the saturation

$$\begin{array}{ll} s = 2, \quad f = 1, \quad q = 1, \\ \text{after saturation} \quad \quad \quad s = 2, \quad f = 2, \quad q = 0. \end{array}$$

5. When bringing into water a mixture of salts, at the beginning all might dissolve. From the change in quality which ensues we are, however, not justified to conclude that only one component has been added, since the resulting change comprises several independent changes, which might be brought about by adding the pure substances, of which the mixture consists, each separately. The number of components might be sometimes easily determined from the number of various phases which appear after full saturation of the solution. Care has to be taken, however, to decide if all solid phases are pure substances or some of them a solid solution.

6. Let us mix a solution of barium chloride with that of sodium sulphate. A new phase of barium sulphate will be hereby formed and in the aqueous phase diminution of the concentration of barium chloride will result and an increase of the concentration of sodium chloride. From these two qualitative changes, however, only one may be regarded as independent, the other being its function and inseparable in time. The three independent components ( $H_2O$ ,  $BaSO_4$  and, say,  $NaCl$ ) form two phases and allow one independent change of quality. If during further additions of sodium sulphate no more barium sulphate is formed, the amount of sodium chloride in the solution remains unchanged and the composition changes in an independent manner merely by the increase of the concentration of sodium sulphate. From this instance we see that every change of composition need not be independent.

7. To a system of two phases composed of water and benzene, add picric acid. This means three components and two phases. According to our rule only one independent variable of quality should be possible. Yet by the dissolution of picric acid the quality of both phases is changed, i. e. there are two changes of quality.

However, a close examination will show that in reality only one independent change of composition takes place since the concentration in one phase is a function of the concentration in the other. This connection is usually expressed by the "partition ratio" according to which the substance divides itself into the two coexisting phases. Nernst showed that this ratio is constant for some substances within a certain concentration.

### IX. The phase rule.

Gibbs' phase rule connects the number of freedoms, number of components, changes of temperature and pressure and the number of phases of an equilibrium system. It is always deduced from the fundamental laws of thermodynamics. It may be, however, derived even without thermodynamic relationships from our axiom of the number of independent actions and reactions.

Let us recall the actions we have performed when keeping in our apparatus only one phase. We have changed independently the composition by adding or subtracting the weights of the single phase components ( $s$  in number) and have changed, further, the energy content and the position of the piston. To these  $s + 2$  actions corresponded the same number of freedoms, or independent variables, which determined the remaining variable properties of the phase. We regarded as independent reactions the total weight of the phase (a quantitative freedom), further temperature and pressure (physical freedoms) and  $s - 1$  changes of the composition, which might be expressed as the ratio of weights of single components to the weight of the component chosen as fundamental (qualitative freedoms).

If we bring together the same number of phase components as before, which however, do not form one phase and if it is possible to perform the other above named actions, the number of actions will be again  $s + 2$ . The number of independent reactions will be, of course, the same. Of these will be as many quantitative freedoms as there are independent coexisting phases. Physical freedoms ( $\pi$ ) might be maximally two as all phases coexisting in equilibrium have the same pressure and temperature. Their number may be also less, since summed up with the remaining qualitative freedoms ( $q$ ) and with the number of phases,  $f$ , can be equal just to the number of actions ( $s + 2$ ).

The equation  $s + 2 = \pi + q + f$  is the Gibbs' rule. As  $\pi$  and  $q$  cannot be negative, the maximal number of phases is  $s + 2$ . The

coexistence of pure substances does not, of course, lead to any qualitative changes.

It must be emphasized that sometimes the number of qualitative freedoms is less than the number of observed phases, as there are cases in which the weight ratio of phases cannot be influenced and thus their quantitative relation is not independent. Thus, for instance Glauber's salt decomposes into water vapour and the anhydrous salt. The three phases which thus result have not independent weights; here are only two independent quantitative freedoms, since from the weight of water vapour the weight of the anhydrous salt may be calculated and vice versa.

#### X. Compounds and elements.

Amongst chemical individuals there is a group of substances which possess a remarkable property. From them may be prepared by chemical reactions other pure substances, yet they are never alone a product of other reactions. Such bodies are called elements. If reactions which are described in a three membered equation, did not exist, elements would remain unknown to us; no substance of a reaction, in which a certain number of reactants gives the same number of resultants, can be regarded as a part of the others. Our knowledge as to the number of elements remains, however, provisional as we have no guaranty that the substances now regarded as elements will be shown to be decomposable and interchangeable.

When elements combine, a compound results which is a new substance of quite different properties. The only property, which is maintained, is weight (mass). On this fact is based our synthetic chemical theory, teaching that compounds consist of elements, which are involved as constant unchangeable substances. This theory of composition is the fundamental idea of speculative constitution in modern chemistry. Yet it has some inadequacies as it disregards experience. First, it reduces all properties, which characterize quality, to weight and secondly, it disregards altogether the time sequence in chemical reactions and regards as still existing states, which in reality follow one after the other. We may indeed observe the formation of a new substance from elements; however, we are never able to see that the substance is composed of the elements as of parts, because they do not simultaneously exist. As soon as we observe the compound, there are no more the elements, from which it was formed and vice versa. At present we have no theory which would describe our experience better than the above mentioned doctrine of composition.

The idea of composition we have met in the phases. There the continuous variability of composition was a characteristic feature. The ratios, however, in which elements combine into compounds are obviously discontinuous, constant and only few in number.

Phases of variable composition show in a given variety properties which are definite functions of the composition. Chemical compounds of different composition possess also different properties, yet reversely we cannot judge, as there are many instances in which the compounds show different properties and yet have the same composition. The difference of composition is thus a sign of the variability of substances, but not the single definite condition. Sometimes the experimental procedure matters in which the substances are prepared, as it is the case with compounds which having the same composition show different properties.

In the early times of our synthetic theory such cases were unknown in which the difference in quality was not due to different composition. Yet when such substances were encountered, the fundamental conception was not changed but merely extended by the assumption of the difference in molecular weight (polymer) and later on of different space configuration (isomery).

The theory, which regards compounds as being composed of unchangeable elements, presumes the possibility of not only gaining a compound from elements but also of decomposing it into the elements. Synthesis should therefore be reversible. Yet we know many compounds (silicates, carbon oxides etc.) which might be prepared from elements, but cannot be decomposed by physical means. Here we content ourselves by making such reactions reversible in acquiring other effective substances. These substances, however, are steadily consumed so that if we did not restore them (in a qualitatively and quantitatively limited system) a state would be reached in which decomposable bodies would cease to be decomposable. Thus in a greater group of chemical reaction always some processes exist, which can be made reversible only at a lasting expense of certain effective reagents. From this view-point our experience is not yet systematically treated.

## XI. Formulae of chemical individuals.

Chemical elements are denoted by simple symbols which represent their quality as well as quantity; the specific unit of quantity for each element is its combining weight.

Let  $A$  denote the combining weight of carbon and  $B$  that of oxygen. Under special conditions we obtain a compound of these elements, called carbon monoxide.

Let us denote it by  $C$ . Under other conditions we obtain another chemical individual, carbon dioxide, which we denote by  $D$ . The signs  $C$  and  $D$  denote also the quantities of substances which correspond to the combining weights of elements; we may thus describe the just mentioned reactions by the equations

$$A + 2B - D = 0 \quad , \quad (2)$$

Such synthetic equations, which denote the conservation of weight, are fundamental for our formulae of chemical compounds. The formulae are obtained by eliminating from the equations the signs of the compound and expressing the quality and quantity by the sum of the combined elements. This sum is, however, not denoted in the usual mathematical manner but the symbols of elements are put next to each other and the coefficients of the combining weight are affixed to the symbols of elements as indices. Hence we would not write the sign ' ', but substitute it by the formula  $AB$ , just as  $D$  would be substituted by  $AB_2$ .

This way of expressing chemical elements has a great economic value allowing to denote hundreds of thousands of chemical individuals by some 80 symbols and a few integers.

Yet this way of expression — just as the whole synthetic conception of chemical theory — suggests that we see in compounds the elements as existing unchanged, just as quartz, felspar and mica exist in granite. That such consequences are unfounded is best seen from the possibility of deriving nonsynthetic formulae without any use of elements as fundamental substances and by showing that these formulae are equally economic and equally justified as those we use.

The synthetic equations, upon which our formulae are based, are in the mathematical sense independent, as none may be deduced from other synthetic equations. Every such synthetic equation means a new compound. This may be formulated as follows:

*The sum of reacting elements and independent reaction equations equals the sum of all pure substances appearing in the reactions.*

From independent equations we might obtain by algebraic addition an arbitrary number of dependent equations. Thus we obtain from the equations

$$\begin{array}{ll}
 (1) + (2) \text{ the equation } 2A + 3B - C - D = 0 \\
 (1) - (1) + (2) : & 3A + 4B - 2C - D = 0 \\
 (2) - (1) : & B + C - D = 0 \\
 (2) + (2) - (1) : & A + 3B - C - 2D = 0 \\
 (1) + (1) - (2) : & A - 2C + D = 0
 \end{array}$$

An equation thus gained represents the final result of known consecutive reactions.

Yet very often such a dependent equation expresses a reaction which proceeds directly. Thus in the above series the third is realizable as the combustion of carbon monoxide to the dioxide and the fifth as the reduction of carbon dioxide by carbon.

Let us put down the realizable equations:

$$\begin{array}{ll}
 (1) & A + B - C = 0 \\
 (2) & A + 2B - D = 0 \\
 (3) & B + C - D = 0 \\
 (4) & A - 2C + D = 0
 \end{array}$$

In this system of equations the third and fourth was deduced from the first and second. We may, however, regard as independent any other pair of these equations and deduce the remaining two from them. Of course, *there cannot be more independent equations than two*. If the number of reaction equations be  $r$  and the number of independent equations  $k$ , we may choose the independent equations in  $\binom{r}{k}$  ways. The following table gives the number of combinations and the way how the dependent equations are deduced:

independent equations	deduction of dependent equations	
(1), (2)	(3) = (2) - (1),	(4) = (1) + (1) - (2)
(1), (3)	(2) = (1) + (3),	(4) = (1) - (3)
(1), (4)	(2) = (1) + (1) - (4),	(3) = (1) - (4)
(2), (3)	(1) = (2) - (3),	(4) = (2) - (3) - (3)
(2), (4)	(1) = (2) + (4),	(3) = (2) - (4)
(3), (4)	(1) = (3) + (4),	(2) = (3) + (3) + (4)

In each independent pair of reaction equations we may select fundamental substances, which we do not eliminate, but express the eliminated terms with. The usual synthetic way chooses for the fundamental substances expressly elements. Yet there is no reason why we should not choose even other substances as fundamental. Their number equals in the system of reaction the number of elements,

being given by the relation discussed above; it equals the number of all pure substances in the reacting system diminished by the number of independent equations. According to the bodies which we choose as fundamental the formulae of the remaining substances will be given. All possible combinations of selecting the fundamental substances and the corresponding formulae of the remaining substances are given as follows:

fundamental sub- stances	corresponding formulae for substances which we call			
	"carbon"	"oxygen"	"carbon monoxide"	"carbon dioxide"
$A, B$	$A$	$B$	$AB$	$A B_2$
$A, C$	$A$	$A_{-1}C$	$C$	$A_{-1}C_2$
$A, D$	$A$	$A_{-1}D_{-1}$	$A_{\frac{1}{2}}D_{\frac{1}{2}}$	$D$
$B, C$	$B_{-1}C$	$B$	$C$	$B C$
$B, D$	$B_{-2}D$	$B$	$B_{-1}D$	$D$
$C, D$	$C_2D_{-1}$	$C_{-1}D$	$C$	$D$

According to this mode one formula of carbon would be  $C_2D_{-1}$ . This means that carbon is obtained from the gas, which we call "carbon monoxide", and at the same time a gas is produced, which we call "carbon dioxide". Nonsynthetic formulae contain, naturally, members with negative indices, whereas formulae with elements have merely positive indices, since only such substances are chosen which never decompose and never are the only product of a chemical process.

These reasonings are not meant as an attempt to introduce new formulae instead of the usual ones, but merely to emphasize that what constitutes the economy of chemical formulae is not the supposed pre-existence of elements in compounds, but the fact that all chemical equations are not independent.

## XII. The laws of simple and multiple proportions.

Let us arrange all known compounds in such a manner, that each two successive compounds have one constituent in common. Let the compounds be taken in such quantities, that the common constituents have equal weights. We shall see that the weights of a constituent, which will appear several times in the series, have a finite and usually considerably great common factor. This experience is often expressed as that the weights of the component are in rational proportions.

The atomic theory explains this conspicuous and remarkable relation as the consequence of the supposed properties of atoms, which

are as numerous as the elements. If elements join in several ratios, one atom of one element is supposed to bind more than one atom of the other.

However, these so called stoichiometric relations may be explained even without the conception of atoms as a consequence of known experience.

The facts, which we shall use in this deduction, are:

1. Compounds have constant composition (since it is the definite composition which characterizes chemical individuals).
2. The composition of various compounds of the same elements changes not continuously, but discontinuously.
3. The number of constituents of pure substances, which take part in a chemical reaction, is not limited by the number of reacting substances.

The meaning of the last mentioned characteristic of chemical compounds will be made clear when we imitate a chemical reaction by composing mixtures together. Let us imitate a chemical compound by a mechanical mixture of a definite, yet quite arbitrary composition (e. g. by the mixture of equally great and heavy beads, in which the bead of a certain colour corresponds to a certain component). In imitating a chemical reaction we start with the given mixtures, decompose them into components and compose from them new mixtures, the composition of which we determine arbitrarily beforehand. In doing this the composition of the new mixtures must be carried out "quantitatively", i. e. no component must be left behind; for one mixture we may fix the amount in which it shall appear.

Let us have the components  $a, b, c, d \dots s$ . and denote the mixtures by  $1, 2, 3 \dots n$ .

The composition of the first mixture be  $a_1, b_1, c_1, d_1 \dots s_1$ ,  
 $\downarrow$        $\downarrow$        $\downarrow$        $\Rightarrow$  second  $\downarrow$        $a_2, b_2, c_2, d_2 \dots s_2$ ,

the composition of the  $n$ -th  $\downarrow$        $a_n, b_n, c_n, d_n \dots s_n$ .

Our aim is to imitate a synthetic reaction. From the first, second till  $(n-1)$ -th mixture we have to gain one unit weight (say  $1 \text{ kg}$ ) of the  $n$ -th mixture.

For this we need:  $x_1$  weight units of the mixture 1,

$x_2$        $\Rightarrow$        $\Rightarrow$        $\Rightarrow$        $\Rightarrow$        $\Rightarrow$  2,  
 $\downarrow$   
 $x_{n-1}$        $\Rightarrow$        $\Rightarrow$        $\Rightarrow$        $\Rightarrow$        $\Rightarrow$   $n-1$ .

The unknown amounts  $x$  have to be calculated from the system of equations, which are based on the supposition of the conservation of components. Let the mixture consumed be denoted by plus, the mixtures gained by minus.

The equations are

$$\begin{aligned} x_1 a_1 + x_2 a_2 + x_3 a_3 + \dots + x_n a_n &= 0 \\ x_1 b_1 + x_2 b_2 + x_3 b_3 + \dots + x_n b_n &= 0 \\ &\vdots \\ x_1 s_1 + x_2 s_2 + x_3 s_3 + \dots + x_n s_n &= 0. \end{aligned}$$

These equations are homogenous; for one unknown an arbitrary value has been fixed, as our aim was to gain one unit weight of the  $n$ -th mixture.

The equations are thus solvable iff

W. S. - 1.

This means that if we should change quantitatively mixtures composed of  $s$  chemically indifferent components of an arbitrarily chosen composition, we could do this only if the number of all mixtures were at least equal to  $s + 1$ . This relation holds, of course, also for the reverse case: whenever a quantitative change of a certain number ( $n$ ) of mixtures is possible, which have a quite arbitrary composition, the mixtures cannot have more than  $n-1$  components.

However, in this consequence we see a difference from the behaviour of chemical reactions. The number of components is in chemical reactions not always by one or more smaller than the number of the reacting substances; it is sometimes smaller but sometimes also equal or even greater.

For example we know many reactions of the type  $AB + CD \rightarrow AC + BD$ , in which four substances with four components react.

Let us consider such a reaction as analogous to mixtures. The difference is that each component does not appear in each compound. In the first binary compound, which we may write  $a_1 b_1$ , the components  $c$  and  $d$  are missing ( $c_1 = 0$ ,  $d_1 = 0$ ). The second compound,  $c_2 d_2$ , contains none of the first components ( $a_2 = 0$ ,  $b_2 = 0$ ). The third will then be denoted  $a_3 c_3$ , the fourth  $a_4 d_4$ .

To gain one unit weight of the substance *bil* we have to operate with

the amount  $x_1$  of the substance  $a_1 l_1$ ,

$$\Rightarrow \quad \Rightarrow \quad x_2 = i \quad \Rightarrow \quad \Rightarrow \quad c_2 d_2,$$

$$\dots \Rightarrow x_3 \Rightarrow \dots : d_3 c_3,$$

(in the positive or negative sense).

The principle of the conservation of elements we express by equations:

$$\begin{aligned}x_1 a_1 + x_3 a_3 &= 0 \\x_1 b_1 + b_4 &= 0 \\x_2 c_2 + x_3 c_3 &= 0 \\x_2 d_2 + d_4 &= 0.\end{aligned}$$

This is a system of four equations with three unknowns; all equations cannot be independent, if this system should have a real meaning. Thus the composition of one compound is given by the composition of the others. From the fact, that the number of the elements used is not limited by the number of reacting substances, therefore follows that the composition of the compounds is not arbitrary, but that a certain relationship is here observed.

Let us see what this relation is in our case. The equations give

$$\begin{aligned}x_1 &= \frac{b_4}{b_1}, \quad x_2 = \frac{d_4}{d_2}, \\x_3 &= -x_1 \cdot \frac{a_1}{a_3} = -x_2 \cdot \frac{c_2}{c_3} = -\frac{b_4}{b_1} \cdot \frac{a_1}{a_3} = -\frac{d_4}{d_2} \cdot \frac{c_2}{c_3}.\end{aligned}$$

The last relation may be written as

$$\frac{a_1}{b_1} : \frac{a_3}{c_3} = \frac{c_2}{d_2} : \frac{b_4}{d_4}.$$

*The composition of the fourth substance may be calculated from the composition of the other substances according to a relation corresponding to the law of constant proportions.*

It remains now to deduce the law of multiple proportions.

If we choose a special unit for each of our binary compounds, in order that

$$\begin{aligned}x_1 a_1 + \dots + x_3 a_3 &= A \\x_1 b_1 + \dots + b_4 &= B \\x_2 c_2 + \dots + x_3 c_3 &= C \\x_2 d_2 + \dots + d_4 &= D,\end{aligned}$$

the formula of the reaction will be



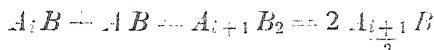
Further, let us have a substance of the formula  $A_iB$ , where  $i$  is any number greater than one. It is, no doubt, possible that such a substance undergoes double decomposition according to the equation



besides another possibility



here the *distribution of the elements in the reaction products cannot be determined beforehand* and might be generally various. Moreover, there is no reason against the formation of the composition  $A_{i-2}BD$ ,  $A_{i-3}BD$ , e. g. by further decomposition. The reverse procedure is just as well possible without coming to processes chemically absurd; we may, therefore, obtain



and many others.

If  $i$  were an irrational number, we could reach in this manner a series of compounds in which the difference of composition of the neighbouring compounds would be infinitely small. The ratio of components would vary continuously.

*Since, however, the numbers which denote the composition of pure substances, give an obviously discontinuous series, the number  $i$  must be a whole multiple of one.* In this way we may comprehend why in double decomposition we reach also substances in which  $a$  the amount of the substance  $A$  is zero, since we obtain zero by subtracting unity only from an integer.

### XIII. A mathematical theory of valency.

Let us denote, similarly as in the preceding paragraph in the case of mixtures, substances giving a certain reaction by indices  $1, 2, 3 \dots n$ , and components, of which the substances consist, by  $a, b, c \dots s$ .

The reacting substances will have, quite generally, the composition

$$\begin{array}{c} a_1 b_1 c_1 \dots s_1 \\ a_2 b_2 c_2 \dots s_2 \\ \vdots \\ a_n b_n c_n \dots s_n \end{array}$$

The conservation of components is expressed by equations

$$\begin{aligned} x_1 a_1 + x_2 a_2 + x_3 a_3 + \dots a_n &= 0 \\ x_1 b_1 + x_2 b_2 + x_3 b_3 + \dots b_n &= 0 \\ \vdots \\ x_1 s_1 + x_2 s_2 + x_3 s_3 + \dots s_n &= 0; \end{aligned}$$

here the amount of the reaction product  $a_n b_n c_n \dots s_n$  is equal to one unit of weight. In reality, of course, all the components are never present in all the compounds.

In the atomic theory  $a_1$  means the number of combining weights (atomic weights) of the component  $a$ ,  $x_1$  the number of molecules with which the substance  $a_1 b_1 c_1 \dots s_1$  partakes in our reaction.

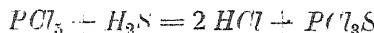
Imagine the last given system of equations multiplied successively by factors  $\lambda_a, \lambda_b, \lambda_c, \dots, \lambda_s$ , where the factors  $\lambda$  are chosen to satisfy the equations

$$\begin{aligned}\lambda_a a_1 + \lambda_b b_1 + \lambda_c c_1 + \dots + \lambda_s s_1 &= 0 \\ \lambda_a a_2 + \lambda_b b_2 + \lambda_c c_2 + \dots + \lambda_s s_2 &= 0 \\ \vdots \\ \lambda_a a_n + \lambda_b b_n + \lambda_c c_n + \dots + \lambda_s s_n &= 0.\end{aligned}$$

According to the stoichiometric laws we may express the amount of components in the compounds (i. e.  $a_1, b_1 \dots n_1, a_2, b_2 \dots n_2$  etc.) by integers or zero. From the kind of equations involving the factors  $\lambda$  becomes apparent, that even these factors can be expressed by whole numbers. *The factors  $\lambda$  signify valencies.*

Obviously, we may calculate them from the system of equations only when the number of components,  $s$ , is equal or greater than the number,  $n$ , of substances involved.

Let us apply this to a special case, e. g. to the reaction



and calculate the factors  $\lambda$ .

Let  $PCl_5$  be the substance 1,  $H_2S$  2,  $HCl$  3,  $PCl_3S$  4.

Let us denote phosphorus by  $a$ , chlorine by  $b$ , sulphur  $c$ , hydrogen  $d$ . The equations expressing the conservation of components will be

$$\begin{aligned}x_1 a_1 + x_4 a_4 &= 0 \\ x_1 b_1 + x_2 b_2 + x_4 b_4 &= 0 \\ x_2 c_2 + x_4 c_4 &= 0 \\ x_2 d_2 + x_3 d_3 &= 0\end{aligned}$$

the values of these symbols are

$$\begin{array}{lllll}x_1 = 1 & a_1 = 1 & b_1 = 5 & c_1 = 0 & d_1 = 0 \\ x_2 = 1 & a_2 = 0 & b_2 = 0 & c_2 = 1 & d_2 = 2 \\ x_3 = -2 & a_3 = 0 & b_3 = 1 & c_3 = 0 & d_3 = 1 \\ x_4 = -1 & a_4 = 1 & b_4 = 3 & c_4 = 1 & d_4 = 0\end{array}$$

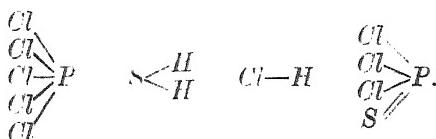
Substituting these values into the equations for  $\lambda$  we obtain

$$\begin{aligned}\lambda_a + 5\lambda_b &= 0 \\ \lambda_c + 2\lambda_d &= 0 \\ \lambda_b + \lambda_d &= 0 \\ \lambda_a + 3\lambda_b + \lambda_c &= 0\end{aligned}$$

In four homogeneous equations we have 4 unknowns and thus may choose one unknown arbitrarily. Put, for instance, for  $\lambda_1$  (of hydrogen) — 1.

Then it follows that  $\lambda_{\text{Cl}}$  (valency of chlorine) = + 1,  $\lambda_{\text{P}}$  (of phosphorus) — 5,  $\lambda_{\text{S}}$  (sulphur) + 2.

This example shows us the algebraic manner of the theory here exposed assigning to some valencies a positive sign, to others a negative one. We may bring this mode of expression in accordance with the current graphical representation of valency formulae by placing in the case of the minus sign the valency line to the left and the plus valency line to the right and join in the formula the lines from right and left. The formulae of our compounds, denoted in this manner, are then:



This new mode of the deduction of valencies shows, from the kind of fundamental equations involved, that valencies cannot be derived, if there are less components than reacting substances, since then all  $\lambda$  are zero. If there are more components than substances, the valencies are freely variable.

The current theory of valency accepts in view of these inadequacies auxiliary hypotheses such as of unsaturated valencies, groups of atoms (radicals) and of variable valencies.

*Research Department of  
the Škoda Works, Plzeň,  
Czechoslovakia.*

---

## FOUNDATIONS OF A THEORY OF CHEMICAL OPERATIONS

by F. WALD.<sup>\*)</sup>

1. The theory of chemical operations is based on old experiences known to all chemists and besides this also on self-evident propositions adduced from this experience. These abstractions did not originate only in my mind, for they are a common property of natural science, but the *logical construction* of the theory following from them is my own work.

Here and there I was obliged, in the interest of a clear exposition, to use familiar terminology in an altered sense which, of course, I shall explain precisely; where I feared, however, that the altered sense of a word would be too easily mistaken for the usual one, I did not hesitate to use a term more adequate to my purpose.

Hitherto chemistry has been delivered to us as a science, in which the chemist entirely disappears as a wholly superfluous factor beside nature, so that his activities are mentioned only in his biography or obituary, though chemistry is an experimental science on which an extended technology is founded. It is true, there are going on in nature chemical processes without any cooperation of man, which often even baffle any influence of his merely owing to their grand scale, but here nevertheless at least an *accidental* contact of different substances under more or less *haphazard* external conditions determines the nature of chemical phenomena.

I could have called this essay of mine either a theory of chances or a theory of operations, but I have preferred, of course, a title appropriate to a laboratory or a factory, which both are managed by *man*, who reflects upon the chemical phenomena observed both in dead as well as in living nature according to his experiences made in the sphere of his activity. Man *shares* with nature the control of chemical phenomena. In a laboratory or in a factory nothing happens

---

<sup>\*)</sup> Published first in Czech in the Sborník Přírodovědecký, edited by the Česká akademie věd a umění (Czech Academy of Science and Arts), 1929, No. VI.

against the will of the chemist as long as he either looks after the things, or is not led into an error by some chance, nor overcome by an accident.

Nature is thus not an absolute ruler in chemistry sharing its command with man; each of both factors has its own domain of influence which may be characterized by the contrast: *natural law — human will*.

This free will, however, does not act telepathically, but by means of appropriately intended *actions*.

I should act unfairly, if I were to conceal, that the whole manner of thinking which I disclose in this communication was really conveyed to me by the physiologist Professor F. Mareš in our discussions some 25—30 years ago.

Only the more detailed elaboration of this mode of thinking from the chemist's view-point is my own intellectual property.

2. In sharing the rule between man and nature it naturally happens, that man is originally desirous of such chemical phenomena which nature does not permit, at least so far as the man does not perhaps find new means. Thus all efforts of alchemy to produce gold from base metals failed and it seems that they will remain useless for long yet. However, great benefit arose from such endeavours, for man could thus find out that such changes are quite *impossible to attain* in chemistry, even through efforts however long lasting.

The chemists have succeeded to condense the experience, that countless phenomena are impossible, into a *positive statement that mutually unchangeable elements continue to exist concealed in the substances.*\*)

I do not intend now to consider the question, whether this way of expressing the established *facts* is the only possible one, or whether it would be possible to substitute a more suitable one for it; we are here satisfied with the knowledge that the *facts*, on which the idea of perpetuity of the elements is based, are absolutely *trustworthy*. The whole chemical literature is founded on it, and when nevertheless a more suitable way would be found, it could yet be maintained for a long time *beside* the familiar view, e. g. in solving special problems, otherwise the treasures of the older chemical literature would become, at least for a certain time, incomprehensible. Only some of the con-

---

\*) It is not necessary in this connection to regard the more recent observations on radioactive elements, because thus only the *number* of the immutable elements would be changed, but the magnitude of this number is wholly irrelevant as long as it is not reduced to one.

*clusions* from these facts, which have till now been overlooked, will be treated in this paper.

Chemistry has ascertained (against the views current in the first two decades of the nineteenth century) that there exist whole series of different chemical compounds having absolutely identical percentage composition (proportion of elements composing them); we call them *isomeric* substances (in the broadest sense of the term) distinguishing different kinds of isomerism, which does not, however, matter at all for us here. It suffices however, that there exist many different compounds of the general formula  $C_n H_{2n}$ , where  $n$  may be an integer from two onwards. Let the number of these compounds having the same  $n$ , be, *fifty* (considering the possibility of the same »constitution«), where this number is again quite indifferent; it would suffice, that it is only larger than two or three.

Chemical processes, in which one element would change into another, are wholly impossible; there are however, certainly possible, at least *sometimes*, such reactions or series of reactions, which lead to a change of a compound into another of the same composition; otherwise different elements would be involved. When we have, on the whole, fifty such substances of the same percentage composition, there will be altogether

$$\binom{50}{2} = \frac{50 \times 49}{2} = 1225$$

changes *possible*.

Nobody would admit the idea, that it could depend upon the *will* of any of those *compounds*, into which compound it desires to change, because then each of them would have a choice among fifty different possibilities, namely whether it wishes to remain as it is, or to change into one of the other forty nine compounds. The given compound will thus remain so *long unchanged*, till we ourselves make its change possible. The *chemist* himself must have the possibility of choosing among at least forty nine suitable ways, in order to determine by means of them, which new compound of the same percentage composition should be formed out of the compound originally present. Besides this he does not take thereby into consideration the actual direction of the reaction; really, it is indifferent to him, whether he changes the compound *a* into *b*, or whether perhaps on the contrary *a* will be formed from the given *b*.

3. It is necessary also to pay attention to further circumstances; chemistry, ascertaining that it never can, by the means known hitherto, change e. g. carbon, *C*, into hydrogen, *H*, (and that just for

this reason they are different elements), does not have in mind a *simple* process describable by an equation like  $xC == yH$ , but it wants to say, that even the *most complicated series or net-work* of chemical changes hitherto known does not give such a result.

Thus, if we desire to change a definite member of the series  $C_n H_{2n}$  into another one, we must not at the same time expect, that this process should be *simple* and confined only to the one olefine  $C_n H_{2n}$  as the original substance and another olefine as the only product, though it would be irrelevant for us, which of both is the initial and which the resulting substance. The desired change is allowed to be a final (*algebraic*) result of a whole *series* or *net-work* of reactions; it is thus permitted to use any auxiliary substances in any number of simple reactions. A continuous series or net-work of reactions arises in such a way, that one uses in each following reaction at least one product of some foregoing reaction. We are here directly compelled to *use up* a part of the intermediate products, though not completely. It is, however, possible to use up completely at least some of them, and then the final result of all reactions of the reaction series or reaction net-work can be expressed by a *single comprehensive equation* containing less substances than we have actually used or gained.

4. In order to admit in chemistry, that an isomeric change has been accomplished, it suffices, if at least two comprehensive equations of reaction series or reaction net-works are found, which added *algebraically* give as the final result e. g.



(or inversely), because all auxiliary substances and their products disappear from the calculation, only the two olefines remaining.

I am not to blame, if this my exposition will seem to somebody too intricate; the *thing* itself does not permit a simpler explanation, if it should be elucidated properly also for a whole series or net-works of reactions. The mere *composition* of both substances can be determined, of course, very simply by burning both substances and ascertaining, that — the consumption of oxygen being the same — identical products are obtained in both instances, namely the same amounts of water and carbon dioxide.

Only now we have defined properly the accurate meaning of the word *impossible* in the statement, that a transmutation of elements is impossible, and therefore a mutual transformation of compounds of the same composition *possible*. Isomeric substances (in the widest

sense of this term) were only a suitable instance for this explanation. The words possible or impossible are not, of course, without any definite meaning, but have *in addition* to this here also a *very uncertain* meaning.

5. On another occasion I intend to treat more fully those instances, where changes hitherto *impossible* in chemistry are involved. Now I am pursuing another series of thoughts, desiring to know where chemical changes are *possible*, which by no means yet does signify *actual* (real) changes. These have obviously under given circumstances a very definite *direction*, and in *time* their beginning and end.

The cooperation of the chemist in the control of chemical phenomena has the effect, that we can always confine ourselves to a *single* (isolated) reaction, because the net-works and series of such reactions can be always disentangled into their simplest parts.

Man can influence the substances in two ways only: either by means of other *substances*, or by means of suitable forms of external *energy*.

6. The hitherto prevailing chemistry instructs us with an absolute confidence, which changes of substances are *impossible* with the aid of means known to us up to now, but it leaves us in doubt, under which conditions the individual *possible* changes become *real*; surely, chemistry has accumulated also in this direction many valuable experiences, but whilst the elements are scrupulously recognized and counted, we have no systematically ordered knowledge about the number and nature of means, by which the *possible* changes of substances are accomplished.

Even for the reason, that chemistry, pure and applied, is based throughout on *experimental* knowledge, all means, by which the possible chemical changes of substances are performed, have in one sense the same character: they are throughout *performances depending on the free will of the experimenter*. Surely, considering the still incomplete investigation of certain phenomena, changes also exist, which are not controlled entirely by us; then the whole effort of the chemist is to remove this unsatisfactory state and to recognize the conditions of the phenomena in question so completely, that he could control them and be able either to realize or to prevent the changes by his will. In the well explored fields of chemistry we may call every act of the chemist, which is directed to a realization of possible chemical changes, a chemical *operation*. From this definition then exclude themselves some phenomena (like certain changes of radio-

active substances), as far as the chemist cannot influence them at all because then there is in our sense no difference between possible and real phenomena, and only actual processes are going on.

7. The most fundamental part of this investigation is, in my opinion, a clear statement of a very old experience known to every chemist, but never formulated before, that very often a *single* operation does not suffice to accomplish a "possible" chemical change, and that for this purpose, there is necessary *more than one* operation generally, of course, a *small number* of them, if we confine ourselves to *individual* reactions.

"Possible" changes, which are *not* realized because *all* conditions, are not fulfilled, could be called with the same right *impossible*; but then confusions would arise, because we have distinguished already in *another* sense between possible and impossible changes, and it is necessary to use words always in the same sense; for this reason it is not admissible to use these terms otherwise than they were used previously.

Before the discovery of isomerism in about 1820, chemistry knew only *two* different states of the same matter, namely the state of "physical mixtures" and that of "chemical compounds".

The old discrimination of the physical and chemical states was retained, it is true, till now, but there are not always only *two* such states of "the same" substance, but a whole series of them is possible. Formerly it was possible to consider all external influences conditioning the one or the other state as fully equivalent and their dissimilarity as indifferent. From that time, however, it would have been advisable to pay attention to their *diversity*.

8. The chemist controls by his operations the phenomena studied by him not only so far that he realizes them after his will — as far as they are possible in the present time —, but that he knows to *prevent* them also; for this purpose it suffices, of course, to *omit any* of the operations necessary for the realization of the possible phenomenon.

Where more such operations are needed, it suffices, of course, to omit even one single operation, but it is admissible also to omit two or three or all operations respectively. When three operations are necessary to accomplish one reaction, the number of ways possible of preventing this reaction is given by

$$\binom{3}{0} + \binom{3}{1} + \binom{3}{2} + \binom{3}{3} - 1 = 2^3 - 1$$

The most usual way of such operations is so familiar to us, that we do not even speak at all about it; it is bringing into *contact* different substances.

The contact of a given substance with any other cannot be prevented on earth, but it is nevertheless possible to restrict it to the contact with substances which are quite indifferent, physically as well as chemically, to the given substance; the possibility of a satisfactory choice of different pairs of phases, of which at least one has a sufficiently stable form (being a solid), is thus the most common supposition for chemist's control over the possible changes of substances.

By means of indifferent substances the chemist can also determine the amounts of active substances, which he desires to subject to a chemical change, of course, only in so far as the individual quantities have at least microscopical dimensions.

9. From the foregoing it is evident, that a *mere* contact of substances cannot be under all circumstances a sufficient cause for bringing about an actual chemical change; very often, it is true, the direct contact of two substances is a necessary condition for the change to be *possible* at all, but the sole contact is not yet sufficient for the change to become *real*. Besides the immediate contact of at least two substances capable of a chemical reaction (if a single substance does not suffice) there are usually necessary for a chemical reaction further additional interventions (or operations).

Indeed, even physico-chemical phenomena (like a formation of a new phase) are not usually caused by a *mere* contact of the initial substances, requiring the simultaneous presence of nuclei of the new phase, e. g. minute bubbles or tiny crystals.

In order to avoid confusions we must remember, that the physical state of every body changes with pressure  $p$ , and temperature  $t$ ; speaking of a matter at rest we must really think of a continuous *surface variety* of the states at rest. Here we have in mind such instances, where the given matter "can" pass into at least two different surface *varieties* of states. The number of the *remaining* operations besides  $p$  and  $t$  must be *equal to the number of these varieties, into which the given system is still capable of entering, whereby it is assumed, that the present state of the system is a state of chemical rest.*

The word "still" is here used on purpose, because the present state of the substance (or substances) must be also possible.

10. We can think here of material systems in general, not only of the simple reactions, for even whole systems of substances cannot have any will. Where there is possible a *continuous* series of different states of rest, there must be at the disposal of the experimenter also an operation capable of a *continuous* gradation (e. g. measuring off of the amounts of mass and energy); where, however, only a final number of *discreet* states of *chemical* rest is involved, the experimenter must be able to dispose of as many *discreet* ways of operation, as there are possible *transitions* from the given state of masses in *chemical* rest into other states of chemical rest. In pure physics such instances as a rule do not occur.

The transition from one state to another must certainly take place through a *continuous* series of states, though not those of equilibrium, but the *persistency* of matter in a state of chemical *rest* is a proof, that the existence of those continuous transitions is not yet sufficient to make a transition into another state possible. This happens, when there are (under the same physical conditions) *more* states of chemical rest possible *than one*, and the dead matter should itself decide, which "way" it will go. For a possible transition conditions of a quite *different* kind must be lacking, and such can be always understood as *discreet* in contradistinction to the *continuously* variable physical quantities, which determine externally the present state of rest.

11. Such *discreet* operations are needed apparently only where — speaking metaphorically — the matter under given circumstances gets at a *cross-road*, and there must be at least as many such operations as there are different chemical ways leading from the crossing. I say *at least*, because it seems, that sometimes it is possible to induce the matter by various interventions to go the same way. Then, of course, we shall consider the interventions as equivalent and take always only *one* of them into our account.

With this restriction it is then evidently possible to make the statement, that for *matter at a chemical cross-road* the chemist must be able to apply as many *discreet* interventions, as there are different possible ways supplied by nature for changing the matter.

12. In order to have a concise term for the *discreet* interventions, I am choosing a technical term from physiology, namely *stimulus*.

Those interventions of the chemist, whereby variable *quantities* defining the present state of a given matter are changed *continuously*. I called already many years ago *actions*, and I still retain this term,

Where there is no *cross-road*, there only *actions* are involved, and these are capable of a continuous variation (like changes of temperature, pressure and of the quantity of matter). If several substances are involved in the reaction, the chemist instantaneously adds in his mind also the bringing of the substances into immediate contact; this, however, does not harmonize with the views here pleaded for, as the chemist always *can, if he pleases*, either bring into contact the chosen quanta of selected substances or not, whereby, of course, the indifferent substances are not considered.

We have an old term for a pair of substances, which do not react even when brought into contact, though we should expect, that they are capable of reaction and would certainly react under changed conditions. We call them *passive* substances in contradistinction to the *active* ones, which (under given physical circumstances) begin to react promptly, if brought into contact, and to *indifferent* substances, which do not react with one another at all. Of course, the discrimination between passive and indifferent substances has not been observed strictly, because it did not matter as yet. However, the origin of passivity is now quite clear: there has not been fulfilled some *discreet* condition of the expected phenomenon. Thus there happens either nothing at all, or something quite different than has been expected.\*)

\*) The last words contradict to a certain degree the foregoing considerations, but I doubt that one would be therefore inclined to attribute a free will to substances. There are still several difficulties about the phenomena of passivity and it seemed sometimes, that the activity of (metallic) chromium can change periodically into passivity and, what is more, that this can happen in periods depending on the quality of the chromium itself; however, it has been shown that accidental influences were operating in this instance.

I myself was puzzled by the above sentence, that something *else* can happen than is expected, when studying passivity, though all conditions of the expected phenomenon are not fulfilled, and nothing at all should happen according to foregoing considerations. I have written the sentence in view of the passivity of iron in concentrated nitric acid, where the iron is covered by a layer of insoluble iron oxide instead of being dissolved in the ordinary way.

It was clear to me, that I have encountered some tacitly made *assumption* in my considerations, which is not *generally* valid. I have not sought it long, because already 25 years ago I was occupied with considerations, where this assumption did not appear, but then I did not arrive at an application of my considerations.

The considerations made hitherto in the present investigation suppose tacitly such instances, where it is possible to regard the discreet operations or stimuli as equivalent in so far, that every reaction possible at a *cross-road* requires the same number of them; thus it is entirely irrelevant where we begin in performing them. But this assumption can be sometimes erroneous, e. g. then, if some superpositions *exclude* each other *altogether*, as the conditions in the reaction of iron

I have to mention also, that in my considerations given above there is concealed *one more* tacitly made *supposition*, namely that the substances considered contain a sufficient amount of their *own energy* in appropriate form for our reactions to be possible without a supply of suitable external energy, e. g. voltaic current, exposure to radiation of a proper quality etc. Also here we shall have to distinguish continuously variable quantities (*actions*) from the mere *stimuli*, as e. g. electric or other sparks, sound-waves, or impacts of any kind; we may recall to mind the latent photographic image and similar instances, where the expended energy is in *no* unambiguous relationship with its effect on the matter capable of reaction, so that we used to be surprised by the want of proportion between both of them. One single spark can ignite an unlimited amount of an explosive and destroy a whole town.

Generally it is evident, that man can act upon a substance only by means of *matter* or *energy*, and this gives us also one possibility of discerning the stimuli. I have mentioned above some energy stimuli; about the *material* ones we can say, that besides the *contact of the reagents* we may include among them also the *catalyzers*, internal and external. For an internal catalysis, a component contained in the respective phase suffices, the amount of which, however, is not changed by the reaction; the external catalysis is caused by the neighbouring phase, which itself is not changed chemically.

The action of the external energies may be called an *elevation*, when the amount of the received energy is *proportional* (at least in infinitesimal changes) to the *amount* of the matter transformed. Where there is no obvious relation between energy and amount of matter transformed, the action is a stimulus.

13. Chemistry has rightly endeavoured for a long time and with considerable success to prepare every compound and every element in a state of the highest possible *chemical purity*, because the pre-

---

with nitric acid. The *concentration* of the acid cannot be in the homogeneous acid low and high at the same time; after all, the acid in question is, besides, not entirely pure being contaminated with oxides of nitrogen, which may here act as *catalyzers*. Also the eventual passivity of iron is a final result of a certain *process*, which requires a definite, though brief time.

In reading the proofs I find that the difficulties are caused by the hitherto prevailing ambiguity of the word *passivity*, which in the instance of iron does not accord with my above-cited definition. I have also overlooked, that it may be important, in which *order* the chemist applies his interventions (*actions* and *stimuli*), because the stimulus must be often the last of them.

sence of any unknown component involves a possibility of unforeseen chemical reactions and thus also a possibility of different failures and errors. These last are made especially in seeking components of a substance not yet investigated, be the research undertaken for an analytical or a preparative purpose.

The prescriptions for chemical work are distinguished in general by a great exactness, otherwise the practice would soon discover their imperfection.

Up to now *theory* was not aware of the undeniable fact, that generally the *contact* of the necessary substances is not the *only* condition of the reaction. In chemical equations *only* such substances are named, the amounts of which are changed by the reaction, whereas the other conditions are mentioned only in the text of the explanation. Thus sometimes the influence of substances is often *overlooked*, the amount of which is *not changed* in the reaction, e. g. the influence of the solvent.

Worse still, that during half a century many chemists denied the possibility of *catalysis*; it was ascertained quite definitely by Liebig and Schönbein, but not before Ostwald was the right place in chemistry assured for it. In spite of this it remains for many up to the present an isolated and therefore mysterious phenomenon. Catalysis as a very often necessary and therefore very frequent *stimulus* naturally accords well with my views.

14. The cooperation of the chemist in the control of possible reactions is realized just by his *selecting* the substances which he allows to change chemically and by reducing the number of substances to a necessary minimum in every instance. If he would not do it, *accidental* causes would decide, what will happen, e. g. a mere stirring up of a heterogeneous mixture of different initial substances.

We may say figuratively, that we often see matter hesitating, in what direction it would go, but the chemist knows, how to bring about the decision by his interventions. Here it is opportune to mention also a reverse phenomenon; a chemist having a sufficient knowledge of his department is able to determine the *future* of his substances, but he can only to a very slight degree disclose their *past* from their present state. A mixture of water-vapour, and carbon dioxide for instance could originate chemically either by combustion of carbon and hydrogen with oxygen, or by combustion of carbon monoxide and hydrogen with addition of water. Besides this, there is a multitude of *organic substances*, which burnt with oxygen give carbon dioxide

and water. The proportion by weight of both products of combustion is usually different and permits often to recognize the burnt substance, but this recognition would be ambiguous with isomeric substances or with mixtures, and becomes possible only with the aid of additional evidence.

15. We have seen, that the prevailing theory of chemical phenomena acts very arbitrarily in judging about the *actual direction* of reactions, but the direction of a reaction has such an importance for chemical practice, that attempts were made since long ago to foresee it with the aid of the doctrine of chemical affinity, though with little success.

Starting from Carnot's views, *thermodynamics*, called also the second law of the mechanical theory of heat (Clausius, Thomson, Rankine, Massieu, Gibbs, Du hem and others), developed in the second half of the past century (beside the still rather new doctrine on the conservation of energy). Thermodynamics teaches, that in all natural processes *entropy increases*, where entropy is a mathematical quantity which can be defined precisely only for reversible processes, these being only limits of actual processes. Though there is no doubt, that the doctrine of the increase of entropy is valid in its whole extent also for chemical phenomena, considerable difficulties are involved in its application in chemistry, because we succeed only exceptionally in determining the differences in entropy between the initial and final state of the substances considered.

A part of these difficulties has been removed successfully by Nernst assuming, that all chemical energy at the zero point of absolute temperature is to be considered as "*free*" energy. The term "*free*" energy was introduced in thermodynamics by Helmholtz, the very idea having been conceived already by Gibbs (1878), some years earlier.

To be brief in the following explanation I mention, that Gibbs formed four different functions out of the following terms:

1. internal energy of a body,
2. product of absolute temperature and entropy,
3. external work = pressure multiplied by volume.

These functions are especially convenient for solving physico-chemical problems, but each of them in different conditions. It only matters which variables are considered as *independent*;<sup>\*)</sup> I confine

---

<sup>\*)</sup> Ostwald's translation of Gibbs' work, *Thermodynamische Studien*, Leipzig 1882, p. 105, equations (99) — (102).

myself intentionally to instances in chemistry, where we regard as *independent* quantities only the *components* of a phase, but not their independent "potentials" (of Gibbs).

The quantities: entropy and absolute temperature can be comprised together as *thermal* quantities, the quantities: pressure and volume as *work-quantities*. Practically no other kinds of energy are considered in Gibbs' work than these three: heat, work and chemical energy.

According to Gibbs we can choose the independent variables so, that one of them is a *thermal*, the other one a *work-quantity*; suitable combinations of the independent variables are thus:

1. entropy, volume, components
2. absolute temperature, volume, components
3. entropy, pressure, components
4. absolute temperature, pressure, components.

In the first instance a suitable thermodynamic function is the internal energy itself, in the second one a function, which is obtained by subtracting the product of absolute temperature and entropy from the internal energy (Helmholtz's free energy), in the fourth instance a function, formed by adding the product of pressure and volume (or the external work) to the free energy (Duhem's thermodynamic potential). The function suitable in the third case, namely the sum of the internal energy and the product of pressure and volume, was called recently by G. N. Lewis the heat content.

The *independent* variables in any of these functions we may, of course, always consider as constant, regarding only the independent variations of composition, which obviously may be also constant.

It will be often possible to speak of the thermodynamic functions and of the thermal and work-energy without determining, which combination of the independent variables we have in mind; the reader will have to choose for himself the independent variables and the appropriate function.

Every kind of energy considered here appears as a product of two quantities, one of which is regarded as independent; Gibbs has shown, that choosing properly the respective thermodynamic function we can determine the second quantity simply as the partial derivation of that function or (geometrically) as the tangent in the correctly chosen plane parallel to two axes.

This is the reason, why Gibbs' functions are superior to others.\*)

---

\*) I. c., p. 105 (foot-note).

16. I cannot omit here the remark, that in pure chemistry the coupled ideas "independent and dependent quantity" do not occur at all and the chemists use to know them only from the study of other branches; this is probably the cause, why the consideration of the experimenter's *activity* could have disappeared so completely from chemistry, that it is necessary to-day to demonstrate to chemists quite emphatically, that the cooperation of the chemist with nature in chemistry is entirely indispensable, in the laboratory as well as in the factory. A mathematician could never forget so completely, how much of his own *will* is conceded to him for the *free* determination of certain quantities by the mathematical problem just chosen, and the same may be said analogously of a physicist. In chemistry always this or that is going on, but it never enters into anybody's mind, what is man's own share in nature's actions.

This manner of thinking was obviously entirely strange to Gibbs, as far as he was occupied by mathematical or physical considerations, where he was saved from committing an error just by both the notions "independent" and "dependent". He laid stress on them even in the chemical part of his investigations, but the chemistry of fifty years ago could not give him any appropriate instruction on the number of *discontinuities* which are to be taken into account when studying chemical problems; indeed, chemistry cannot do this even to-day.

A genius like Gibbs could have easily constructed from this a perfect theory of all chemical phenomena, but without the knowledge of the accurate number of the discontinuities he could not but stop on the half-way. He avoided all problems, which are *specifically* chemical, and confined himself to only some of them (e. g. dissociation, galvanic phenomena, chemical changes connected with capillarity), which he could solve in spite of the mentioned inadequacy.

Nevertheless he recognized the importance of *catalyzers* and also that of *stimuli* like sparks etc.; some of the discontinuities he reduced to possible differences of his »fundamental equations« valid for different phases, but still it seems to me, that he sometimes was embarrassed by troubles caused him by chemistry of that time, the origin of which he did not succeed in discovering. I feel it today quite plainly in reading all paragraphs of his work, which concern especially chemical questions: particularly, where he is speaking about »possible« chemical phenomena;\*) there his exposition, otherwise always very

---

\*) l. c. p. 69—74, 164—171.

concise and clear, evidently suffers from vagueness of the chemical conceptions about, what is »possible«. He might have *felt* well, that the realization of a process can depend on the fulfilment of *several discreet* conditions; but as long as one of them is not fulfilled, we can say with the same right, that the process is »possible«, as well as that it is »impossible«, because in this instance the possibility as well as the impossibility have *different degrees*. The process is absolutely *impossible*, if there is not even one of the conditions fulfilled, it is „possible“, if the first condition is fulfilled, »more possible«, if also a second condition is satisfied, etc., until the last condition is fulfilled. Then, of course, it becomes a *real* process, — if it is »possible« at all under the given conditions. This logical confusion arises just through the idea of »possibility« being too indeterminate without the *gradation* or *discontinuity* in the instance of several (may be only three) conditions, especially when studying thermodynamic equilibrium, where even the »most possible« process *does not go on*. Gibbs, however, confined himself to »possible«\*) processes, and the vagueness of this notion was thus transferred automatically to the conception of the thermodynamic *equilibrium*, where *nothing* is going on.

Just about the *number* of the different degrees of possibility chemistry could not tell him *anything reliable*.

I consider the revision of the ingenious investigations of Gibbs on thermodynamics in the just indicated direction as my next task; in this communication I shall mention only some of the preliminary preparations undertaken with this aim in mind.

17. I was using the word »rest« consequently already in all my above considerations aiming at an elucidation of the new chemical notion »stimulus«. The chemical *operations* are divided naturally into *actions* and *stimuli*. The actions can be expressed by means of *independent variables*, but not the *stimuli*, because there is no definite relation between their magnitude and the magnitude of their effect upon the chemical state of the matter in question, the variation of these magnitudes being not *continuous*.

Each individual state in itself is a variety of as many dimensions as there are *actions*; how many dimensions we admit for the quantities dependent on the actions, is really arbitrary, but Gibbs has shown, that in general one single dependent variable with a suitably chosen thermodynamic function suffices, because then we can determine the values of the other important quantities by simple differen-

---

\*) l. c., p., 69 above.

tiation, or geometrically by drawing a tangent correctly. We can speak of an *equilibrium* state of a substance (or several substances) only in so far, as no *stimuli*, or at least no *new stimuli* are intervening; *contact stimuli* supposed to exist in a system are, of course, admissible, but not any changes of their number, except on the external boundaries of the whole variety, for these boundaries mean a new kind of discontinuity. In chemistry it is risky to call every final state an equilibrium state, if it can often be changed into a chemical action without the influence of *external energy* by a mere addition of a bit of a catalyst or by a spark. Therefore I now prefer to speak of a final state of *rest* instead of an equilibrium state. A present state of *rest* can be followed again by a process ending in a new state of rest; this, however, cannot proceed *for ever*, but only in a finite number of steps. Since in chemistry the present state of a certain substance (or substances) can, under the influence of stimuli, go over into another state, which appears again as a *variety* depending on external *actions*, and since again there is another state of equilibrium possible, it is necessary to distinguish these possible, but evidently diverse states of equilibrium by an appropriate name, e. g. as the chemical states of *rest*. Thus confusions will be prevented, which can be caused, especially in chemical problems, by calling *equilibrium* states those, which are fundamentally different; an equilibrium state is a special instance of a state of *chemical rest* and these may be many. Moreover, a state of chemical rest can be connected with physical changes of temperature and work.

A more detailed elaboration of this idea requires, however, abandoning the chemical notion of a *phase component*; this notion is unsuitable even for the reason, that it was shown to be considerably vague at the very beginning of this communication. How it can be changed without affecting the chemical experiences on *elements*, will be dealt with in a further investigation of mine and is after all already rather evident from my "Chemistry of phases".\*)

The chemical *rest* is quite well consistent with a physical *unrest*, and physical unrest with a simultaneous chemical unrest. On the contrary, however, the physical rest cannot be consistent with a chemical unrest, even then not, if the chemical change would not be connected with changes of energy.\*\*) The chemical rest is well con-

\*) "Chemie fází" by Prof. F. Wald, edited as a booklet by the Česká Akademie věd a umění, Praha, 1918.

\*\*) Hither belongs perhaps the stereoisomerism.

sistent with the physical one, and then we have a "thermodynamic equilibrium", as far as the intervention of stimuli is excluded and only infinitesimal reversible changes of the independent variables (i. e. actions with the exclusion of *stimuli*), whether material or energy changes, are permitted.

A natural contrast to every rest is unrest, process or *commotion*.

The following proposition can be made basis of the whole thermodynamics:

"No commotion lasts for ever."

---

## SUR L'ACTIVITÉ DU PROFESSEUR F. WALD EN CHIMIE ANALYTIQUE

par O. QUADRÁT.

Avant son entrée à l'École Polytechnique tchèque de Prague comme professeur de Chimie physique et de Métallurgie, le professeur Wald fut pendant 26 ans (depuis 1882) au service de la «Pražská železářská společnost» comme chimiste en chef de ses forges à Kladno. Bien qu'il s'occupât déjà à cette époque-là intensément de problèmes théoriques, il élabora pour les besoins des forges de Kladno une série de méthodes d'analyse remarquables dont quelques-unes seulement ont été publiées. Lui-même ne voyait dans ces travaux que le côté secondaire de son activité. Malgré cela, nous croyons nécessaire de tirer de l'oubli ces méthodes qui méritent d'être mieux connues pour leur originalité et ingéniosité incontestables.

I. Dès 1883, alors qu'il avait 23 ans, Wald remplaça la méthode titrimétrique de Penny-Kessler pour doser le fer au moyen de chromate, par la méthode au permanganate, et cela indépendamment de Reinhart.

II. La méthode de dosage du manganèse dans les fers, élaborée par Wald en 1892, a maintenu son rang jusqu'au temps présent où elle a trouvé une application au dosage du manganèse dans les aciers spéciaux.

Voici le principe de cette méthode: Le manganèse bivalent est oxydé, en milieu neutre, en bioxyde de manganèse au moyen du permanganate dont l'excès est réduit, par de l'alcool, également en bioxyde de manganèse. Le  $MnO_2$  total est dosé par iodométrie. Le manganèse contenu dans l'acier est donné par la différence entre celui trouvé iodométriquement et celui qui répond au permanganate mis en réaction. La précipitation du bioxyde de manganèse se fait, après l'élimination du fer, au moyen de l'oxyde de zinc.

*Mode opératoire:* 2·75 gr d'acier sont dissous, en ballon d'Erlenmeyer d'un  $\frac{1}{4}$  de litre, dans 50 cc. d'acide azotique de densité 1·2.

Le fer est précipité par  $ZnO$ , et le volume est complété jusqu'au trait de jauge. Du filtrat obtenu par passage à travers un filtre sec, on préleve 100 cc. (ce qui correspond à 1·1 gr d'acier), et l'on verse dans un vase à précipiter de 0·5 l de capacité. On ajoute d'abord 10 cc. d'une solution d'acétate de sodium (obtenue en dissolvant 500 gr de ce sel dans 1 litre d'eau et en ajoutant 120 cc. d'acide azotique de  $d = 1\cdot21$  à un demilitre) et 100 cc. d'eau. Puis on y verse, à l'ébullition, 20 cc. ou le multiple de ce volume de solution permanganique (0·790 gr de  $KMnO_4$  dans 1 litre, donc N 1/40), en ayant soin que la liqueur au-dessus du précipité de bioxyde de manganèse reste visiblement rouge même après 5 minutes d'ébullition. L'excès de permanganate est réduit par addition de 10 à 15 cc. d'alcool dilué (1:9), après quoi on dilue par 100 cc. d'eau et l'on abandonne à la température ordinaire. Au liquide refroidi on ajoute 1 à 2 gr d'iodure de potassium et 10 cc. d'acide chlorhydrique ( $d = 1\cdot2$ ), et l'iode séparé est titré au moyen d'une solution N/50 de thiosulfate de sodium dont l'excès est déterminé par titrage en retour au moyen d'une solution d'iode N/500.

Pour préparer l'iode N/500, on réduit, dans un ballon jaugé de 100 cc., 8 cc. d'une solution de permanganate par une solution de sulfate de manganèse, on ajoute un peu d'iodure de potassium et 0·5 cc. d'acide chlorhydrique, et l'on ramène le volume à 100 cc.

Le titre du thiosulfate (5·3 gr de sel dans 1 litre d'eau) est déterminé par 20 cc. de permanganate (répondant à 25 cc. de  $Na_2S_2O_3$  rigoureusement N/50).

La solution de sulfate de manganèse précipite une quantité connue de bioxyde de manganèse, et l'iode mis en liberté de l'iodure de potassium est titré par le thiosulfate N/50 dont l'excès est déterminé par la solution d'iode N/500.

La méthode de Wald est caractérisée par l'addition du sulfate de manganèse également lors de la préparation de l'*I* N/500 et lors de l'établissement du titre de l'hyposulfite. L'auteur a constaté, en effet, que la mise en liberté de l'iode de l'iodure de potassium a lieu d'une manière complète et avec une vitesse suffisante seulement dans le cas où le permanganate a été réduit au préalable à l'état de bioxyde de manganèse.

La méthode que nous venons de décrire n'a pas été publiée par M. Wald lui-même. Par tradition orale, elle s'est répandue dans les laboratoires d'un nombre considérable de forges, où elle servait au dosage courant du manganèse avant que ne fût introduite la méthode de Smith au persulfate. Cependant, même de nos jours, elle n'a rien

perdu de son importance, car elle s'est montrée très avantageuse pour déterminer le manganèse dans les aciers au Cr, au Ni, au Mn, au W.

La méthode de Wald a été décrite par E. Klima (*Chem. Ztg.* 1925, p. 709) et J. Kassler (*ibid.*, 1929, p. 719).

III. Les autres recherches analytiques du professeur Wald ont trait aux méthodes gazométriques. L'appareil dont il se servait pour l'analyse des gaz de forges et de mines, ainsi qu'au dosage volumétrique du carbone dans le fer, est basé sur l'idée de Hempel de mesurer les gaz à volume constant et de déterminer la pression exercée par le mélange gazeux au cours de l'élimination successive de ses constituants. Les pressions trouvées à volume constant sont, selon la loi de Boyle, proportionnelles aux volumes gazeux à pression constante. L'appareil gazométrique de Wald comprend un vase mesureur sphéroïdal dans lequel le gaz est, après les diverses mesures, ramené à volume constant à l'aide d'un vase de nivellation. Au tube reliant le vase mesureur avec le vase de nivellation est branché un manomètre. L'appareil est rempli de mercure, les gaz sont mesurés à l'état saturé d'eau. Lorsque le gaz, après les diverses absorptions, est ramené au volume constant dans le vase de mesure, le baromètre indique la pression à laquelle est proportionnel le volume du gaz. L'appareil a été utilisé par le professeur Wald dès les premières années de son service aux forges de Kladno, mais l'auteur n'a jamais publié sa description.

IV. En 1888, M. Wald publia dans l'organe de la Société chimique tchèque »Chemické Listy« un mémoire sur les calculs graphiques des analyses chimiques où il recommande pour le calcul rapide des analyses fréquentes de tirer profit de la similitude des triangles. Il a ainsi avancé sur son temps, car les méthodes de calcul graphique ne s'établirent dans la pratique industrielle que beaucoup plus tard.

V. Une idée non moins originale est celle qui doit servir à la dessiccation des matières hygroscopiques: en 1889 (voir Chemické Listy), il propose de placer dans l'étuve la matière à sécher non pas libre, mais emprisonnée dans le dessiccateur.

VI. Pour le dosage du carbone dans les fers industriels M. Wald élabora une méthode qui a rendu d'excellents services dans les forges de Kladno avant l'adoption de la méthode de Mars. Il dissolvait l'échantillon du fer ou de l'acier, sous pression très réduite, dans un mélange d'acides sulfurique et chromique, et déterminait le gaz carbonique formé dans l'appareil mentionné plus haut sous III.

VII. Le dernier des travaux analytiques du professeur Wald est la méthode de dosage de l'oxygène dissous dans le fer et d'autres métaux, communiqué au VI<sup>ème</sup> Congrès de Chimie appliquée à Berlin en 1903. La disposition expérimentale de cette méthode porte le cachet de l'ingéniosité de son auteur. La prise d'essai en forme de copeaux (1 gr) est introduite dans un petit vase en quartz, formé par un tube en forme de châssis rectangulaire et ayant 15 cc. de capacité. Le vase est rempli d'hydrogène, puis muni d'un bouchon par lequel passe un tube à mercure servant de manomètre. La prise d'essai est ensuite fortement chauffée, cependant que le vase en quartz est refroidi, à un autre endroit, par un mélange de  $CO_2$  solide et d'éther. On obtient ainsi une parfaite circulation de l'hydrogène et la congélation de la vapeur d'eau due à la combustion de l'hydrogène par l'oxygène contenu dans le métal. L'eau est dosée en déterminant la pression du mélange gazeux à 0° et à 100°. Si l'on opère simultanément avec un vase de quartz de volume égal et garni d'hydrogène, la pression de la vapeur d'eau est donnée par la différence entre les pressions du mélange gazeux d'une part et de l'hydrogène seul d'autre part.

VIII. Rappelons brièvement que le professeur Wald a, en outre, publié une étude expérimentale sur la réduction du minerai de fer (*Chemické Listy*, année 1892). Dans ce travail, il étudie la proportion des deux oxydes de carbone dans les gaz des hauts fourneaux au point de vue de l'exploitation rationnelle. A la même époque (1893) remonte son intéressante étude sur la combustion du gaz de gazogène dans les fours Martin, où il proposa un nouveau mode de calcul pour proportionner les chambres de régénérateurs.

Les travaux analytiques du professeur Wald témoignent d'une ingéniosité et d'un rare entendement des conditions auxquelles doivent satisfaire les méthodes analytiques de la pratique industrielle. Quelques-unes de ces méthodes gardent leur intérêt même aujourd'hui, quarante ans après leur élaboration.

## ELECTROLYTIC TRANSFERENCE OF WATER IN DECI-NORMAL SOLUTIONS OF HYDROBROMIC AND HYDRO-iodic ACIDS AND IN NORMAL SOLUTION OF POTASSIUM IODIDE

by J. BABOROVSKÝ and A. WAGNER.

As the continuation of our researches on the estimation of hydration of ions by Baborovský's method we investigated lately deci-normal solutions of hydrogen bromide and iodide and approximately normal solutions of potassium iodide.

The procedure of measurement — already described in detail elsewhere<sup>1)</sup> — consisted in electrolyzing the solutions in a bipartile *U*-apparatus the parts of which were separated by a membrane of parchment paper. The mass of the anode or cathode solution was determined by weighing the corresponding part of the apparatus before and after the experiment. The anodes were spirals made of pure silver wire, the cathodes, made of the same material, were covered electrolytically by a layer of silver bromide or iodide. The amount of electricity passing through the solutions was measured by means of a silver voltameter.

The transference of the electrolyte and of water was calculated from the known mass of the electrolyzed solution and its composition before and after the experiment determined gravimetrically. From these values then the corresponding true transport number of the cation,  $1 - N$ , and the electrolytic transference of water,  $\Xi$ , (the number of grammolecules of water transferred by  $1 I'$  of electricity), were calculated, both values without regard to the influence of the membrane.

### Experiments with $n/10 HBr$ -solutions.

The results of these experiments, given already in a preliminary communication,<sup>2)</sup> are summarized in Table I.

Table I.

 $\mu 10 HBr$ :

Experiment	3. anode	4. anode	5. kathode	6. kathode
Voltameter reading in grs . . .	0·0753,	0·0747,	0·0743,	0·0748,
Voltameter reading recalculated in grs of $HBr$ . . . . .	0·0558,	0·0553,	0·0550,	0·0554,
Change of weight of anode and kathode resp. in grs . . . .	0·0563, (a.)	0·0562, (a.)	0·0553, (a.)	0·0557,
Weight of the electrode so- lution in grs   before the exp. 27·0365,		27·0817,	27·0784,	27·0167,
after         26·9795,		27·0251,	27·1397,	27·0794,
Concentration of the electrode solution:   original 0·8134,		0·8135,	0·8135,	0·8137,
anode      0·6337,		0·6353,	—	—
kathode     —			0·9902,	0·9920,
$HBr$ transferred in grs . . . .	0·0487,	0·0486,	0·0484,	0·0488,
$H_2O$ transferred in grs . . . .	0·0082,	0·0079,	0·0128,	0·0139,
$1 - N$ . . . . .	0·863	0·867	0·869	0·869
$\Xi$ . . . . .	0·653	0·634	1·036	1·116
Temperature in °C . . . . .	22·5	23·3	23·2	23·1

It is remarkable, that the values of  $\Xi$  derived from the anode experiments differ considerably from those of the kathode experiments, though a fair agreement of the anode values is shown as well as in the series of kathode values. Thus the asymmetry of the electrolytic processes on both electrodes, observed already in our previous investigations as well as in the work of Remy,<sup>3)</sup> appears also here. The final results are contained in the following Table:

Anode	Kathode	Mean	$1 - N$		
			Anode	Kathode	Mean
0·65 <sub>3</sub>	1·03 <sub>3</sub>	0·84 <sub>3</sub>	0·863	0·869	0·866
0·63 <sub>4</sub>	1·11 <sub>4</sub>	0·87 <sub>5</sub>	0·867	0·869	0·868
		0·86 <sub>6</sub>			0·867

To investigate the influence of membranes we made a few experiments without them. The experimental difficulties, consisting mainly in the impossibility to determine precisely the weights of the electrode solutions before and after the experiment, are here very considerable; in consequence of this the values obtained cannot be used for a safe evaluation of the correction of the quantity  $\Xi$  (and, of

course, also of  $1 - N$ ). Similarly as in the experiments with  $\sim 10\text{ MCl}$ -solutions<sup>3)</sup> we observed also here, that the whole transference of the electrolyte and thus also the transport number of the cation is smaller in the experiments without membranes than in those with membranes.  $1\text{ F}$  of electricity transfers e. g.:

	Anode	Kathode
in experiments with membranes . .	70·0	70·3 grs of $HBr$ ,
in experiments without membranes	63·1	65·1 grs of $HBr$ .
(mean of three experiments)		

These transference values of hydrogen bromide would give the following transport numbers:

	Anode	Kathode	Mean
in experiments with membranes: $1 - N$	0·865	0·869	0·867
(without correction)			
in experiments without membranes: $1 - n$	0·78 <sub>1</sub>	0·80 <sub>4</sub>	0·79 <sub>2</sub> <sup>*)</sup>

Owing to the above mentioned difficulties the values of  $1 - n$  are given only for orientation. The effect of membranes on the transference cannot be determined with certainty in this way.

In all experiments the analyses were carried out gravimetrically with a precision of about 0·05%. Good agreement of the transport numbers amongst themselves is a proof of this. As to the electrodes, the loss of bromine at the kathode agreed (against our expectation) always better with the voltameter reading than the increase at the anode.

### Experiments with $n/10\text{ HI}$ -solutions.

When it became apparent that the experiments with  $n/1\text{ HI}$ -solution, started originally, cannot be made with sufficient accuracy, we have made use of  $n/10\text{ HI}$ -solutions, expecting that in more dilute solutions the main difficulties, caused by the easy oxydability of this compound and consequent separation of iodine and formation of complexes, would be considerably lessened. However, the results of these experiments, summarized in Table II., show, that even in decinormal solutions we cannot avoid the troubles mentioned above. This is apparent from the great differences between the values of the transport numbers (though the gravimetric analyses were made with the same precision as in the case of hydrogen bromide) and also from considerable fluctuation of the quantity  $\Xi$ .

<sup>\*)</sup> Since the transport in the experiments without membranes is free from the disturbing effect of the membranes, we denote its value by  $1 - n$ , in order to distinguish it from the values influenced by the membranes.

Table II.

*n/10 HI.*

Experiment	1a. Kathode	1. Kathode	2. Anode	3. Anode	4. Kathode
Voltmeter reading in <i>grs</i> . . .	0·0792	0·0807	0·0807	0·0807	0·0785
Weight of the electrode before the exper. . . . .	27·0630	27·3311	25·4535	26·0991	26·1034
electrode solut. after . . . . .	27·1672	27·4341	25·3542	26·0222	26·2043
Conc. of the electrode solution: <i>grs</i> of <i>HI</i> in anode . . . . .	0·9255	1·3012	1·3012	1·3138	1·3138
100 <i>grs</i> of the solution kathode . . . . .	1·2125	1·5706	—	—	1·6152
Recalculated in <i>grs</i> of <i>HI</i> . . . . .	0·0781	0·0760	0·0881	0·0849	0·0803
Recalculated in <i>grs</i> of $H_2O$ . . . . .	0·0261	0·0270	0·0112	0·0120	0·0206
1 — <i>N</i> . . . . .	0·832	0·794	0·919	0·887	0·862
$\Sigma$ . . . . .	1·97	2·00	0·83	0·89	1·57
Temperature in °C. . . . .	19·3	23·0	23·0	21·7	22·0

The silver iodide separated by electrolysis on the electrodes adheres very badly to their surface. It was impossible to prevent its mechanical loosening and thus also to control the change in mass of the electrodes by means of the voltameter. For this reason the corresponding data are not given in Table II. and in the following Table III.

Owing to these difficulties the *n/10 HI*-solution was prepared freshly for any pair of experiments. Merck's hydrogen iodide (pro analysi) was dissolved to an approximately normal concentration and kept in contact with electrolytic, freshly reduced copper in order to remove the iodine separated by oxidation.<sup>2)</sup> This solution was then diluted to be approximately decinormal, whereupon the fine suspension of cuprous iodide was filtered off. However, even when prepared immediately before the experiments the solutions became soon coloured by iodine. Besides this also traces of cuprous iodide passed into solution, and though its quantum was analytically undeterminable, it could influence to a certain degree the transference of hydrogen iodide as well as that of water. Considering these inconveniences the experiments cannot be regarded as sufficiently accurate. A survey of their final results is given in the following Table:

Anode	Kathode	1 — <i>N</i>	
		Anode	Kathode
0·83	1·97	0·919	0·832
0·89	2·00	0·887	0·794
	1·57		0·862
0·86	1·85	0·903	0·829

It is interesting, that the mean of  $1 - N$ , calculated from the cathode data comes very near to the value 0·826, which was found for dilute solutions (0·06—0·2-normal) of hydrogen iodide at 25° C by Strachan and Vee Gih Chu.<sup>1)</sup>

### Experiments with $n.$ *KI*-solutions.

To estimate the hydration of iodion we measured the electrolytic transference of water in approximately normal solutions of potassium iodide. The main data of these experiments are given in Table III.

Table III.

" 1 *KI*.

Experiment	1. Kathode	2. Anode	4. Anode	5. Anode	6. Kathode
Voltmeter reading in <i>grs.</i> . . .	0·0806,	0·0803,	0·0804,	0·0804,	0·0802,
Weight of the (before the exper.) electrode solut., after	28·4772	28·5217	28·4265	27·8847	28·5680
Concentration of the solution in <i>grs</i> of <i>KI</i> (original anode in 100 <i>grs</i> of the solut. (kathode 15·077,	14·895, 14·698,	14·895, 14·682,	14·889, 14·675,	14·885, 14·675,	14·885, —
Recalculated in <i>grs</i> of <i>KI</i> . . .	0·0653	0·0686	0·0710	0·0704	0·0627
Recalculated in <i>grs</i> of <i>H<sub>2</sub>O</i> . . .	0·0251	0·0142	0·0145	0·0105	0·0269
$1 - N$ . . . . .	0·526	0·555	0·574	0·568	0·508
$\Sigma$ . . . . .	1·86	1·06	1·08	0·78	2·01
Temperature in °C . . . . .	22·3	22·5	23·2	21·9	22·4

These experiments are complicated by the formation of complex salts of potassium iodide with silver iodide, which is formed and dissolved at the electrodes during electrolysis. These complex salts decompose on dilution of the electrolyzed solution, whereby finely divided silver iodide is precipitated; thus the analytical estimation of potassium iodide as silver iodide becomes difficult and the transport due to the complex ions modifies to an indeterminable degree the value of  $1 - N$  and thus also the quantity  $\Sigma$ , which depends on  $1 - N$ . We endeavoured to minimize the first difficulty by estimating the amount of silver iodide in a definite volume of the electrolyzed solution after great dilution with a constant volume of water. Thus it was ascertained, that after the experiment the solution contained:

in 5 *ccs* at the anode 0·0067<sub>2</sub> *grs* of *AgI* (exper. 2.) and  
 0·0072<sub>4</sub> (— 5.),  
 in 5 *ccs* at the cathode 0·0093<sub>2</sub> (— 1.) and  
 0·0091<sub>9</sub> (— 6.).

This amount was then always subtracted from the potassium iodide obtained by precipitating 5 ccs of the analyzed solution by silver nitrate. The greater content of silver iodide found in the cathode solution can be explained by the supposition, that at the cathode, which is covered by silver iodide, this dissolves in potassium iodide solution more than at the anode, where silver iodide is formed only by electrolysis. The silver iodide is then transferred by electric current as a part of the complex anion into the anode solution. It is possible also that the repeatedly found asymmetry of the processes around both electrodes assists in dividing unequally the silver iodide.

Authors who studied the solubility of silver iodide in potassium iodide describe in agreement with the oldest investigations, made already a century ago by P. A. Boulay, two complex iodides, namely  $KI \cdot AgI$  and  $2KI \cdot AgI$ .<sup>7)</sup> Both these compounds were prepared in solid state. It is probable that in our instance of electrolysis of not too concentrated aqueous solutions several different complex salts are formed and that thus the actual conditions are here much complicated. This is indicated not only by the results obtained by K. Hellwig in determining the solubility of silver iodide in  $KI$ -solutions, but also by more recent measurements made by Bodländer and Eberlein.<sup>8)</sup> These investigators attempted to solve the problem of the composition of complex salts of this type in measuring the electromotive force of concentration cells. According to their opinion in normal or more diluted solutions of potassium iodide the following compounds could exist:  $K_2Ag_2I_4$ ,  $K_3Ag_2I_5$ ,  $K_4Ag_2I_6$ , and  $K_5Ag_2I_7$ . However, they are in doubt about the existence of the two middle compounds (l. c. p. 210).

As to the solubility of silver iodide in potassium iodide solutions Hellwig gives the following values:

$KI$ in moles pro 1 liter	$.AgI$ in grs.
1·008	3·32
0·734	1·032.

The mean value found by us is 1·62 grs of  $AgI$  in 1 liter, the solutions of potassium iodide being 0·9-normal; it lies thus between both values of Hellwig, but can serve only for orientation, considering the way by which it was determined.

The complications described cause the values of  $1 - N$  and therefore also those of  $\Sigma$  to fluctuate considerably in individual experiments, though the accuracy of the analyses also here was satisfactory. The error in single determinations was 0·01—0·02%. The results are given in the following Table:

Anode	Kathode	Anode	$1 - N$	Mean
1.06	1.86	0.555	0.526	
1.08	2.01	0.574	0.508	
0.78		0.568		
0.97	1.93	0.565	0.517	0.541

Though again the anode and the cathode values of both quantities agree between themselves fairly well, the anode gives for  $\Xi$  a considerably smaller value and thus a greater value for  $1 - N$ , than the cathode, similarly to the former instance. It is noteworthy, that also in these experiments the cathode gives for the transport number of kations values, which are far nearer to the values found in literature than are those given by the anode. Thus Hittorf<sup>9)</sup> obtained for the transport number of the ion  $K^+$  in 2—0.7 normal solutions of potassium iodide the value 0.489. Dennison and Steele<sup>10)</sup> found by the method of moving boundaries in  $n/10$   $KI$ -solution at 18° C the value 0.486. Considering the difference between the true and the Hittorf transport numbers, expressed by Washburn's<sup>11)</sup> relation  $(1 - n)_{tr.} = (1 - n)_H + \xi \frac{n_s}{n_w}$ , (where  $\xi$  is the electrolytic transference of water,  $n_s$  the number of gramequivalents of the salt,  $n_w$  the number of grammolecules of water in the solution considered) and putting in our values, we get for the addition term  $\xi \cdot \frac{n_s}{n_w} = 1.45 \cdot \frac{0.9}{53} = 0.025$ .

Subtracting this term from our value we obtain  $(1 - N)_H = 0.492$  against Hittorf's value 0.489. This value is also nearer to the value 0.499 calculated for this transport number in a  $n/1$   $KI$ -solution by R. Lorenz and J. Westenberger<sup>12)</sup> from the ionic mobilities and molecular conductivities on the base of their theoretical considerations.

Inserting the found values of  $\Xi$  and  $1 - N$  into the known equation  $\xi = (1 - n) \cdot x - n \cdot y$ , where  $x$  and  $y$  are hydrations of the kation and anion resp., and supposing with Baborovský and Velišek<sup>13)</sup> that  $x_K = 5$ , we obtain the equation  $1.45 = 0.541 \cdot 5 - 0.459 \cdot y$ , and thus  $y_I = 2.17$  mol.  $H_2O$ . Under this assumption the iodion would thus bind in normal solutions about two molecules of water.

Received December 10th, 1930.

Institute of theoretical and physical chemistry,  
Faculty of Chemico-technological Engineering  
of the České Vysoké Učení Technické, Brno.  
Czechoslovakia.

### Summary.

The electrolytic transference of water,  $\Sigma$ , in decinormal solutions of hydrogen bromide and iodide as well as in normal solutions of potassium iodide was measured by Baborovský's method. The transport number of the cation  $1 - N$  was also determined, the effect of the membrane being neglected in both cases. The values found are given in the Tables I., II. and III.

Experiments made with 0·1 n. *HBr*-solutions without membranes showed, similarly to former experiments with *HCl*-solutions, that the presence of a membrane increases the amount of the electrolyte transferred.

In experiments with the 0·1 n. *HI*-solutions uncertainties arise owing to oxidation and formation of complex compounds.

In experiments with n. *KI*-solutions the dissolution of silver iodide produces a disturbing effect, which was duly accounted for in analyses, and is shown in the great discrepancies of values found for the transport numbers and for the electrolytic transference of water.

The values for transport numbers obtained from the cathode experiments are very near to the values determined by other authors for 0·1 n. *HI*- and n. *KI*-solutions.

Supposing that the ion  $K^+$  adds 5 molecules of water in normal solutions, it is concluded that the ion  $I^-$  adds at the same concentration 2·17 or approximately 2 molecules of water.

### Literature.

- <sup>1)</sup> J. Baborovský: *Z. physikal. Chem.* 1927, 129, 129—160.  
J. Baborovský, J. Velišek and A. Wagner: *J. Chim. phys.* 1928, 25, 451—481.
- <sup>2)</sup> J. Baborovský and A. Wagner: *Chem. Listy* 1929, 23, 97.
- <sup>3)</sup> H. Remy: *Die elektrolytische Wasserüberführung, Fortschritte der Chemie, Physik u. physik. Chemie* 1927, Bd. 19, Heft 2, p. 47.  
J. Baborovský and A. Wagner: *Z. physikal. Chem.* 1928, 131, 129.
- <sup>4)</sup> A. Wagner: *Sborník České vys. školy techn. v Brně* 1926, Vol. I., No. 3, p. 20, 27.
- <sup>5)</sup> Gmelin-Krauts *Handbuch der anorg. Chemie* 1909, Bd. I, 2, p. 322.
- <sup>6)</sup> Strachan and Vee Gih Chu: *J. Amer. Chem. Soc.* 1914, 36, 810.
- <sup>7)</sup> J. W. Mellor: *A comprehensive Treatise on Inorg. Chemistry*, London 1923, Vol. III., p. 432.
- <sup>8)</sup> K. Hellwig: *Z. anorg. Chem.* 1900, 25, 157.  
G. Bodländer and W. Eberlein, *ibid.* 1904, 39, 195.
- <sup>9)</sup> Landolt-Börnstein: *Physikalisch-chem. Tabellen*, Berlin 1923, Vol. II., p. 1101.
- <sup>10)</sup> R. B. Dennison and B. D. Steele: *Z. physikal. Chem.* 1907, 57, 110.  
Landolt-Börnstein: *Tabellen*, I. Ergänzungsband (1927) p. 611.
- <sup>11)</sup> E. W. Washburn: *Z. physikal. Chem.* 1909, 66, 549.
- <sup>12)</sup> R. Lorenz and J. Westenberger: *Z. anorg. Chem.* 1926, 155, 274.
- <sup>13)</sup> J. Baborovský and J. Velišek: *Sborník České vysoké školy technické v Brně*, 1927, Vol. II., No. 6, p. 11.

## ON THE CONSTITUTION OF THE *Fe-C-Si* SYSTEM.— PART II. — SECTION THROUGH THE TRIDIMENSIONAL DIAGRAM AT 8% Si

by A. KŘÍŽ and F. POBORIL.

The first part of this investigation was published in the *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1930, No. II. In that part we have studied the alloys in which the content of silicon run up to 6 per cent and that of carbon varied from 0·1 per cent to 4 per cent. That investigation permitted the authors to determine the position of eutectoid points, the points of maximum solubility of carbon in the solid gamma solution and the shape of the gamma-phase region. This investigation was extended by us and the present paper gives an account of the study of the alloys having approximately 8 per cent of silicon, the carbon being between 0·14 and 2·7 per cent.

### Experimental procedure.

The properties of seven alloys were investigated. They were prepared by melting in an electric resistance crucible furnace. The crucible was 310 mm high and 115 mm in the inner diameter.

The following raw materials were used for the preparation of the alloys investigated: low-carbon iron, Swedish pig iron, ferro-silicon and an intermediate alloy with about 25 per cent of silicon. The chemical composition of these materials is given in Table I.

Table I.

	C %	Mn %	Si %	P %	S %
Low-carbon iron . . .	0·05	0·24	0·16	0·014	0·015
Swedish pig iron . . .	3·9	0·57	0·42	0·066	0·021
Ferro-silicon . . . . .	0·14	0·35	45—	0·058	
Intermediate alloy . . .	0·08	0·28	25·5	0·085	0·007

From each melt two bars 20 mm in diam. and 300 mm high, were chill-cast and another two bars of the same dimensions were sand-cast. Samples for thermal analysis and metallographic examination

after heat treatment were taken from these bars. Further were made two wedge-shaped small ingots (chill and sand-cast). These ingots were 50 mm by 50 mm at the base and 150 mm high, and were employed for the determination of hardness and for metallographic examination in cast condition.

Besides there was made from each melt a small chill-cast ingot from which were taken the samples for chemical analysis. This ingot was 130 mm high, 30 mm by 30 mm at the base, and 60 mm by 60 mm at the top.

The chemical composition of the alloys tested is given in Table II.

Table II.

Alloy No.	C %	Mn %	Si %	P %	S %
34	0·14	0·43	7·97	0·041	0·011
35	0·21	0·31	7·87	0·045	0·011
36	0·34	0·40	7·63	0·062	0·015
37	0·50	0·48	8·12	0·038	0·016
38	0·86	0·38	7·94	0·062	0·023
39	1·88	0·46	7·45	0·052	0·024
40	2·70	0·55	7·84	0·097	0·009

The determination of transformation points of the alloys in the solid state was carried out by means of Saladin's method of thermal analysis, a double mirror galvanometer being employed for the automatic recording of the temperature/temperature difference curves. A curve obtained with the alloy No. 35 is shown by way of illustration in Fig. 1. The maximum temperature to which the samples were heated was 1100° C. The transformation points determined in this way are given in Table III.

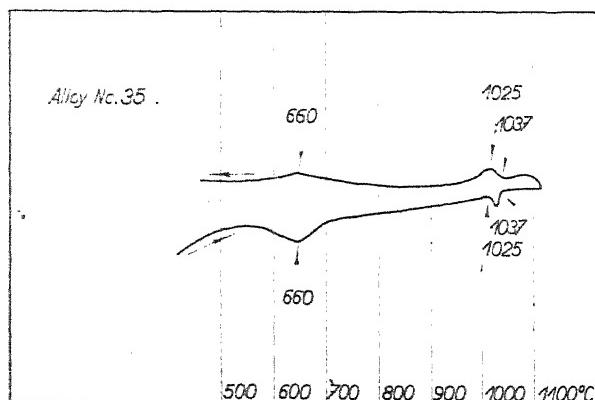


Fig. 1.

Table III.  
*Results of Thermal Analyses in the Solid State.*

Alloy No.	C, %	Ni, %	$\Delta_c$ , %	$A_{c1}$ , °C	$A_{c2}$ , °C
34	0·14	7·97	7·97	645	1030
35	0·21	7·87	7·87	660	1025—1037
36	0·34	7·63	7·63	645	1030
37	0·50	8·12	8·12	650	1040
38	0·86	7·94	7·94	650	1030
39	1·88	7·45	7·45	665	1045
40	2·70	7·84	7·84	665	1025

For metallographic examination the samples were in each case heated at a constant temperature and then rapidly quenched in water. The test cylinders were 50 mm high and 20 mm in diameter. After quenching, the cylinders were cut in two parts in the middle perpendicularly to the longitudinal axis. One surface of the section was then polished for metallographic examination. The heat treatment and the microstructures observed are described in Table IV.

Table IV.  
*Heat Treatment and Microstructures.*

Alloy No.	C, %	Ni, %	Heat Treatment	Micro-structure	Figure No.
34	0·14	7·97	Heated at 1170° C for 1 hr.; slowly cooled in the furnace to 1070° C, then held at this temperature for 5 hr., and water-quenched.	Ferrite—with small carbide needles in it and a little of martensite, mostly decomposed into troostite.	2
			Heated at 1170° C for 1 hr.; slowly cooled in the furnace to 1120° C, then held at this temperature for 5 hr., and water-quenched.	Ferrite—with small carbide needles in it—and a few separate grains of martensite, mostly decomposed into troostite.	3
			Heated at 1170° C for 6 hr., then water-quenched.	Ferrite with small carbide needles in it.	—
			Heated at 1220° C for 6 hr., then water-quenched.	Ferrite with small carbide needles in it.	—
			Heated at 1270° C for 6 hr., then water-quenched.	Ferrite with small carbide needles in it. The grains were molten at the boundaries.	4

Table IV, continued.

Alloy No.	C %	Ni %	Heat Treatment	Micro-structure	Figure No.
35	0.21	7.87	Heated at 1120° C for 3 hr., then water-quenched.	Ferrite—with small carbide needles in it, and martensite, partly decomposed into troostite.	5, 6
			Heated at 1180° C for 3 hr., then water-quenched.	Ferrite—with small carbide needles in it—and martensite, partly decomposed into troostite.	7, 8
			Heated at 1220° C for 3 hr., then water-quenched.	Ferrite—with small carbide needles in it—and martensite, partly decomposed into troostite. The grains were partly molten at the boundaries.	9, 10
			Heated at 1270° C for 3 hr., then water-quenched.	Ferrite with small carbide needles in it. At the grain boundaries a little of troostite. The grains were partly molten at the boundaries.	11, 12
			Heated at 1170° C for 1 hr., slowly cooled in the furnace to 1070° C, then held at this temperature for 5 hr., and water-quenched.	Ferrite—with small carbide needles in it—and martensite, partly decomposed into troostite.	13
36	0.34	7.63	Heated at 1170° C for 1 hr., slowly cooled in the furnace to 1120° C, then held at this temperature for 5 hr., and water-quenched.	Ferrite and troostite with a little of martensite.	14
			Heated at 1170° C for 6 hr., then water-quenched.	Ferrite—with small carbide needles in it—and martensite, mostly decomposed into troostite.	15
			Heated at 1195° C for 6 hr., then water-quenched.	Ferrite—with small carbide needles in it—and martensite, mostly decomposed into troostite. Some of the austenite grains already began to melt at the boundaries.	16
37	0.50	8.12	Heated at 1100° C for 1 hr., slowly cooled in the furnace to 1025° C, then held at this temperature for 5 hr., and water-quenched.	Ferrite—with a few small carbide needles in it—and small lamellae of graphite in nests.	—

Table IV, continued.

Alloy No.	C % /o	Si % /o	Heat Treatment	Micro- structure	Figure No.
37	0.50	8.12	Heated at 1120° C for 1 hr., slowly cooled in the furnace to 1095° C, then held at this temperature for 5 hr., and water-quenched.	Ferrite—with small carbide needles in it — troostite and small lamellae of graphite.	17
			Heated at 1170° C for 1 hr., slowly cooled in the furnace to 1120° C, then held at this temperature for 5 hr., and water-quenched.	Ferrite—with small carbide needles in it — and martensite, mostly decomposed into troostite. A little of graphite.	18
			Heated at 1150° C for 6 hr., then water-quenched.	Ferrite—with small carbide needles in it — and troostite. A little of graphite between the latter.	19
			Heated at 1180° C for 3 hr., then water-quenched.	Ferrite—with narrow grains of troostite in it — and at the grain boundaries. Solidified melt between the network of troostite.	20
			Heated at 1170° C for 1 hr., slowly cooled in the furnace to 1070° C, then held at this temperature for 5 hr., and water-quenched.	Ferrite—with small carbide needles and lamellae of graphite in it — and troostite.	21
38	0.86	7.94	Heated at 1170° C for 1 hr., slowly cooled in the furnace to 1120° C, then held at this temperature for 5 hr., and water-quenched.	Troostite and small ferrite lakes with graphite lamellae in the latter.	22
			Heated at 1170° C for 6 hr., then water-quenched.	Ferrite—with small carbide needles in it — and troostite. The grains were molten at the boundaries.	23
			Heated at 1120° C for 1 hr., slowly cooled in the furnace to 1095° C, then held at this temperature for 5 hr., and water-quenched.	Ferrite—with small lamellae of graphite in it — and martensite, mostly decomposed into troostite.	24
39	1.88	7.45	Heated at 1120° C for 6 hr., then water-quenched.	Ferrite—with graphite lamellae in it — and troostite. Solidified melt.	25
40	2.70	7.84	Heated at 1170° C for 6 hr., then water-quenched.	Solidified melt and ferrite, containing graphite lamellae.	—

Carbon (graphite) in the specimens of the alloys No. 37, 38, 39 was identified on unetched sections.

The melt appearing at the temperature of heating may form, on solidification, several types of mixed crystals. The structure of the solidified melt is, however, very fine in comparison with the dimensions of the grains which at the temperature of heating remained solid. The grain-growth of the solid phases (recrystallization) depends on the duration of heating at the comparatively high temperatures. (Comp. Figs. 3 and 4).

The view that in the case considered we have to deal with the solidified melt can be evidenced by the fact that this fine structure always appeared between the grains (Comp. Figs. 11, 12, 23). At the same time the gamma phase, unless it prevails over the alpha-iron, formed a trimming at the boundaries of ferrite grains (Comp. Figs. 11, 12 and 20). The tendency of gamma-grains to spread along the boundaries of ferrite grains is clearly visible in the microstructure Fig. 10.

The heterogeneity in the structure of a quickly solidified melt was especially noticeable in the samples of the alloys No. 39 and 40, quenched from 1170° C. Here, two types of crystals (probably alpha and gamma mixed crystals) could be well distinguished, the gamma crystals evidently being formed primarily. The melt obtained with the alloy No. 34 (0·14 per cent of carbon and 7·97 per cent of silicon) solidified naturally into homogeneous alpha crystals, since this alloy after the complete solidification lies in the one-phase alpha-region.

### Discussion of results.

#### The section through the ternary $Fe-C-Si$ system at 8 per cent of silicon.

The results given above permit the authors to draw a section of the ternary diagram  $Fe-C-Si$  at 8 per cent of silicon. This section is shown in the diagram Fig. 26.

At this concentration of silicon and in the range of temperatures investigated the following constitutional regions can be distinguished.

1. *Melt.*
2. *Alpha-iron plus melt.*
3. *Carbon plus melt.*
4. *Alpha-iron plus gamma-iron plus melt.*
5. *Alpha-iron plus carbon plus melt.*

6. *Alpha-iron plus gamma-iron.*
7. *Alpha-iron plus gamma-iron plus carbon.*
8. *Alpha-iron plus carbon.*
9. *Alpha-iron.*

The diagram corresponds to the equilibrium states, since the lines separating the individual constitutional regions were determined by microscopic examination of specimens in which the phase equilibrium was attained after prolonged heating. As an example, we adduce the results of metallographic examination of the alloy No. 37 (0·5 per cent of carbon and 8·12 per cent of silicon). One sample of this alloy was heated at 1120° C for 6 hours and then quenched from this temperature in water. Another sample was heated at 1170° C for one hour, cooled in the furnace to 1020° C, then held at this temperature for 5 hours and finally quenched from this temperature in water. Both samples have shown on examination the same structural components, although the final state at the moment of quenching was attained on rising the temperature in the first sample and on decreasing the temperature in the second sample.

The transformation points which served to indicate the lower line of the three-phase region — *alpha-iron plus gamma-iron plus carbon* — were determined by thermal analysis with Saladin's apparatus. These points represent the temperatures of the beginning of perlitic transformation on heating.

Mostly the phases coexisting in equilibrium at the temperature of quenching could be determined directly by examination of the microstructures of quenched samples.

However, in order to identify some of the structural components beyond doubt, some quenched samples were subsequently annealed to 200°—250° C.

This was done, for example, with a sample of the alloy No. 38 (0·86 per cent of carbon and 7·94 per cent of silicon) quenched from 1120° C (Fig. 22). In order to determine, whether the white grains surrounded with troostite are austenite or ferrite, the sample was annealed at 200° C for 1 hr. The annealed sample did not show any change in the structure, the white grains being again left intact on etching. For comparison another sample of the same alloy, quenched from 1070° C, was annealed also at 200° C for 1 hr. Before annealing, the polyhedra of austenite were visible at the outer part of the sample; after annealing at 200° C it was found transformed into martensite. Since in the first case the white lakes did not transform into martensite

on annealing, it was sufficiently evident that these lakes between troostite in the specimen of the alloy No. 38 quenched from 1120° C consisted of ferrite (not of austenite).

In the diagram Fig. 26 the following points are of importance:

the point  $h$ , at 0·16 per cent of carbon and at 1270° C,  
 »  $p$ , » 0·11 » » » » » 1030° C,  
 »  $q$ , » 0·48 » » » » » 1160° C.

#### The four-phase plane in the $Fe-C-Si$ system.

The upper line of the perlitic interval corresponds to the four-phase plane (at 1160° C), which separates it from the regions, in which appears the melt. Thus, on heating alloys with more than 0·48 per cent of carbon, the perlitic transformation continues until the beginning of melting. The perlitic interval at its lower portion is limited by a surface, the section through which at 8 per cent of silicon is characterised by a line which somewhat rises towards higher temperatures with the increase of carbon content.

It will be of interest to mention here the diagram of the section through the ternary system  $Fe-C-Si$  at 6 per cent of silicon (Fig. 27). This diagram was given in the first part of this investigation referred to above. The perlitic and eutectic intervals are in the diagram, Fig. 27, schematically indicated by planes. The three-phase equilibria in this section of the ternary system are univariant in contradistinction to the same equilibria in binary systems, e. g.  $Fe-C$ , where they are nonvariant and are indicated in the diagrams by isothermal straight lines ( $PSK$ ,  $ECF$ ,  $HJB$ ).

On comparing the section at 6 per cent with that at 8 per cent of silicon we see that at 8 per cent of silicon the following regions had disappeared, viz. the region of homogeneous *gamma-phase*, the three-phase region *gamma plus carbon plus melt*, and the two-phase regions *gamma plus carbon* and *gamma plus melt*.

The section through the ternary diagram at 6 per cent of silicon (Fig. 27) given in the first part of this investigation was completed here by the projection of the four-phase plane, which at this concentration of silicon separates the three-phase region *gamma plus melt plus carbide* (eutectic interval) from the regions *alpha plus gamma plus melt* and *alpha plus melt plus carbide*. Of course, we have to deal here with a plane belonging to the metastable system. Nevertheless, it is evident that this plane lies at a temperature only slightly

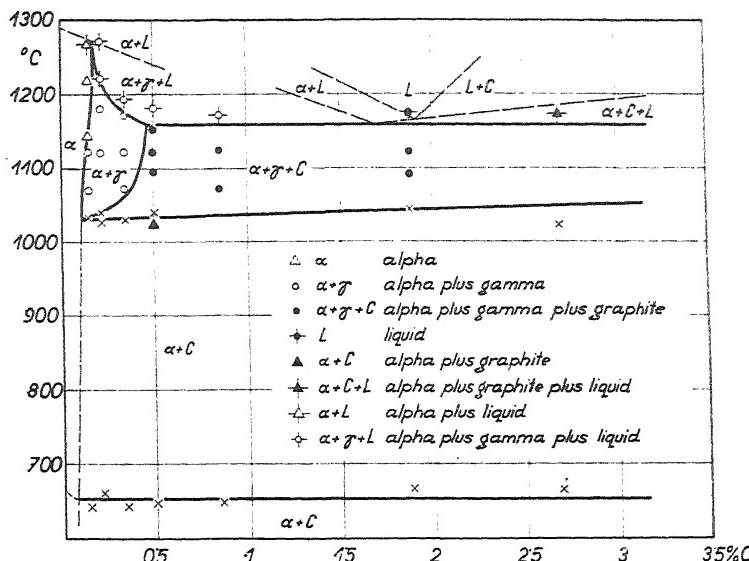


Fig. 26.

Constitutional diagram of the ternary  $Fe-C-Si$  alloys containing 8 per cent of silicon.

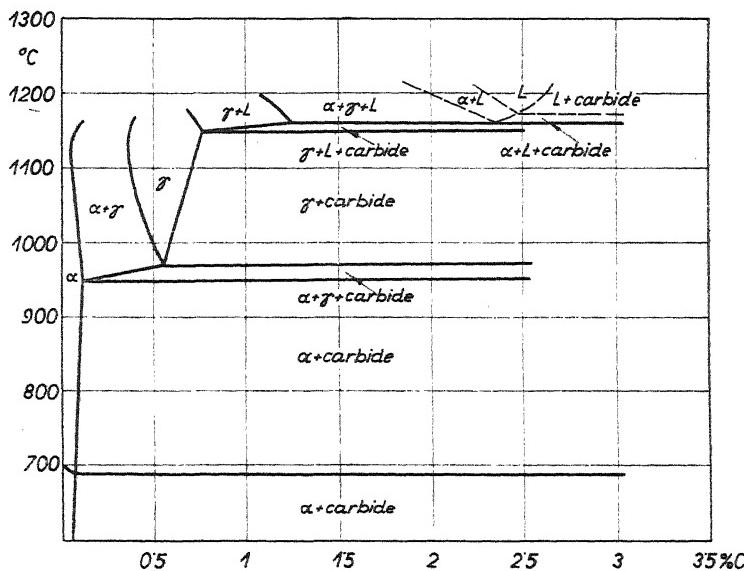


Fig. 27.

Constitutional diagram of the ternary  $Fe-C-Si$  alloys containing 6 per cent of silicon.

different from that of the four-phase plane of the stable system which is indicated in the section at 8 per cent of silicon.

The extensions of regions above the four-phase plane at 6 per cent of silicon were not yet determined experimentally and hence the boundaries separating these regions are shown in the diagram by dashed lines.

The four-phase plane is in common with four three-phase regions, viz. *alpha plus gamma plus melt*, *alpha plus carbon plus melt*, *alpha plus gamma plus carbon* and *gamma plus carbon plus melt*; the latter region does not appear in the section at 8 per cent of silicon. Thus, at this plane the equilibrium is established between the phases: *alpha*, *gamma*, *graphite*, and *melt*. Hence this equilibrium is nonvariant and exists only at a certain temperature (viz.  $1160^{\circ}\text{C}$ ). In the tridimensional diagram it will be represented by a horizontal plane which in our sections at 6 and 8 per cent of silicon (Figs. 26, 27) is indicated by a horizontal line.

The last mentioned four-phase plane is characterised in the tridimensional diagram by four edges, at which the regions of homogeneous phases participating in this nonvariant equilibrium touch the equilibrium plane. These phases are as follows: *alpha-iron*, *gamma-iron*, *melt* and *graphite*. The edges of this plane will be denoted, in following the suggestion of E. Scheil\*) as  $a'$ ,  $\gamma'$ ,  $M'$  and  $C$  on the supposition that the plane belongs to the stable system.

The equilibrium *gamma plus melt plus carbide* (see Fig. 27) rises with increased content of silicon to higher temperatures and ends in the four-phase plane. Thus, in the latter plane merge from below two three-phase regions viz. *alpha plus gamma plus carbon* (perlitic interval) and *gamma plus melt plus carbon* (eutectic interval). From above in this plane merge the regions: *alpha plus gamma plus melt* and *alpha plus melt plus carbon*.

It follows then that the diagonal of the four-phase surface, separating the regions *alpha plus gamma plus melt* and *alpha plus melt plus carbon*, corresponds to line  $a' — M'$ .

The extreme point of the four-phase plane at the left part of our section (at 0.48 per cent of carbon) belongs to the side  $\gamma' — a'$ , which may be shown by the following simple reasoning. The point  $\gamma'$

---

\*) E. Scheil: *Mitteilungen aus dem Forschungs-Institut der Vereinigten Stahlwerke Aktiengesellschaft*, Dortmund, 1928, Band 1, Lieferung 1; *Stahl und Eisen* 1930, Heft 49, p. 1725.

of the four-phase plane lies at a content of silicon greater than 6 per cent and lower than 8 per cent, since at 6 per cent of silicon there exists still the homogeneous gamma-phase, while at 8 per cent of silicon the latter is no more present. The point  $\alpha'$  should lie at a content of silicon higher than 8 per cent since at this concentration the four-phase plane does not yet touch the one-phase region  $\alpha$ . Therefore, the section at 8 per cent of silicon cuts the four-phase plane at the side  $\gamma' - \alpha'$ .

The fourth three-phase region, which merges into the four-phase plane is the region *alpha plus carbon plus melt* which reaches this plane from above as was proved by the examination of the alloy No. 40, quenched from  $1170^{\circ}\text{C}$ . The microstructure shows the crystals of alpha-iron with lamellae of graphite and solidified melt, the latter on rapid solidification (quenching in water) giving rise to dendrites.

The specimen of the alloy No. 39 quenched from the same temperature ( $1170^{\circ}\text{C}$ ) was at the temperature of quenching in the region of homogeneous melt; therefore the micrograph of this specimen has shown only the dendritic structure.

The existence of the three-phase equilibrium *alpha plus carbon plus melt* above the four-phase plane beside the equilibrium *alpha plus gamma plus melt* proves the presence of the  $\alpha' - M'$  diagonal.

The determination of the exact position of the four-phase plane edges will be the subject of a further investigation.

*Received Dec. 12th, 1930.*

*The Research Department  
of the Škoda Works, Plzeň,  
Czechoslovakia.*

#### *Summary.*

- a) The region of the homogeneous *gamma*-phase does not exist in the alloys containing 8 per cent of silicon.
- b) The perlitic transformation of the alloys with more than 0·48 per cent of carbon ends at the beginning of melting.
- c) At the contact line of the regions *alpha plus melt plus carbon* and *alpha plus gamma plus melt* on the one hand and the region *alpha plus gamma plus carbon* on the other hand there exists the nonvariant four-phase equilibrium at about  $1160^{\circ}\text{C}$ .

- d) The edge  $\gamma'$  of the four-phase plane touching the one-phase region *gamma* lies between 6 and 8 per cent of silicon.  
The edge  $a'$  of this plane touching the homogeneous *alpha* region lies at a silicon content higher than 8 per cent.
- e) The transformation  $Ac_2$  in the alloys with 8 per cent of silicon lies in the region *alpha plus carbon* at  $655^{\circ}C$ .

The authors desire to express their sincere thanks to the general management of the *Škoda Works, Plzeň*, for their permission to publish this paper.

---

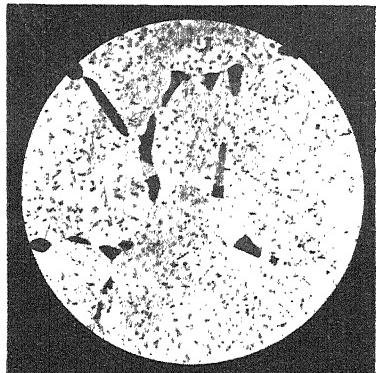


Fig. 2. Alloy No. 34,  $C\ 0\cdot14$ ,  $Si\ 7\cdot97$  per cent., water-quenched from  $1070^{\circ}C$ . Etched with nitric acid.  $\times 100$

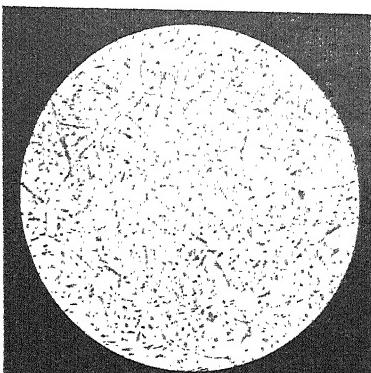


Fig. 3. Alloy No. 34,  $C\ 0\cdot14$ ,  $Si\ 7\cdot97$  per cent., water-quenched from  $1120^{\circ}C$ . Etched with nitric acid.  $\times 100$

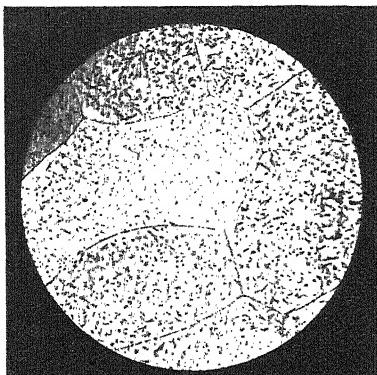


Fig. 4. Alloy No. 34,  $C\ 0\cdot14$ ,  $Si\ 7\cdot97$  per cent., water-quenched from  $1270^{\circ}C$ . Etched with picric acid.  $\times 100$

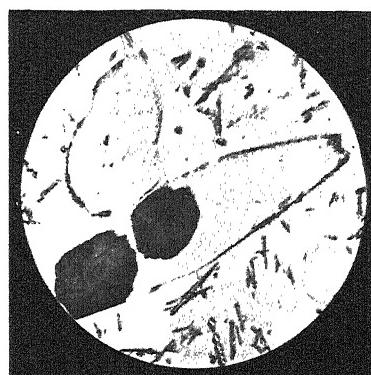


Fig. 5. Alloy No. 35,  $C\ 0\cdot21$ ,  $Si\ 7\cdot87$  per cent., water-quenched from  $1120^{\circ}C$ . Etched with nitric acid.  $\times 500$

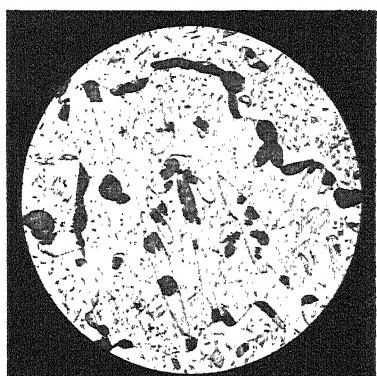


Fig. 6. Alloy No. 35,  $C\ 0\cdot21$ ,  $Si\ 7\cdot87$  per cent., water-quenched from  $1120^{\circ}C$ . Etched with nitric acid.  $\times 100$

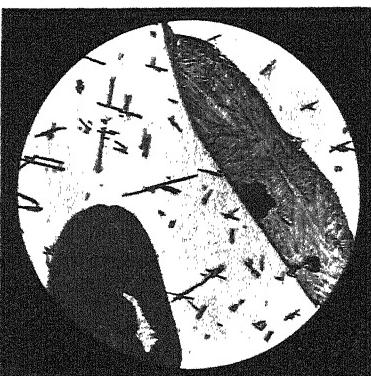


Fig. 7. Alloy No. 35,  $C\ 0\cdot21$ ,  $Si\ 7\cdot87$  per cent., water-quenched from  $1180^{\circ}C$ . Etched with nitric acid.  $\times 500$

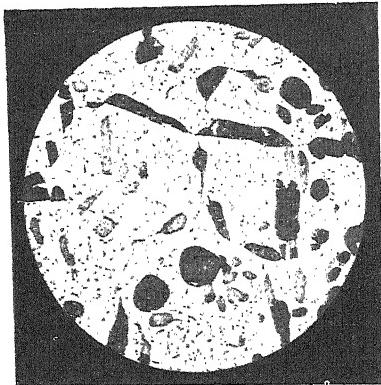


Fig. 8. Alloy No. 35,  $C\ 0.21$ ,  $Si\ 7.87$  per cent., water-quenched from  $1180^{\circ}C$ . Etched with nitric acid.  $\times 100$



Fig. 9. Alloy No. 35,  $C\ 0.21$ ,  $Si\ 7.87$  per cent., water-quenched from  $1220^{\circ}C$ . Etched with nitric acid.  $\times 500$

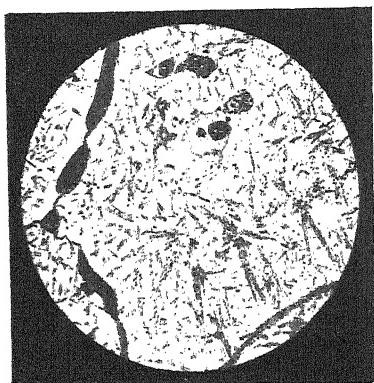


Fig. 10. Alloy No. 35,  $C\ 0.21$ ,  $Si\ 7.87$  per cent., water-quenched from  $1220^{\circ}C$ . Etched with nitric acid.  $\times 100$

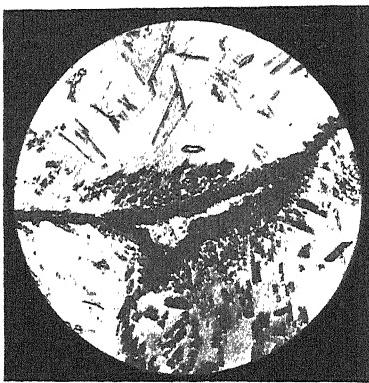


Fig. 11. Alloy No. 35,  $C\ 0.21$ ,  $Si\ 7.87$  per cent., water-quenched from  $1270^{\circ}C$ . Etched with nitric acid.  $\times 500$

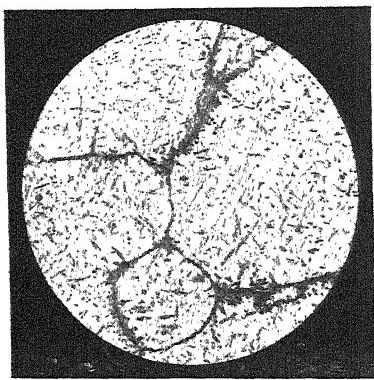


Fig. 12. Alloy No. 35,  $C\ 0.21$ ,  $Si\ 7.87$  per cent., water-quenched from  $1270^{\circ}C$ . Etched with nitric acid.  $\times 100$

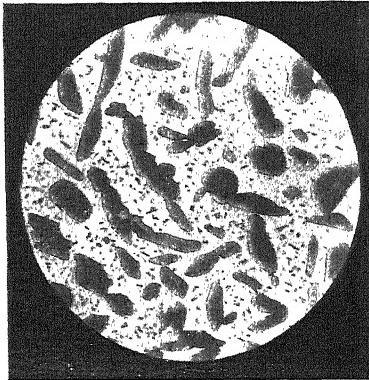


Fig. 13. Alloy No. 36,  $C\ 0.34$ ,  $Si\ 7.63$  per cent., water-quenched from  $1070^{\circ}C$ . Etched with picric acid.  $\times 100$

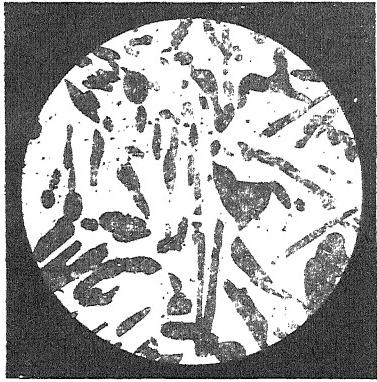


Fig. 14. Alloy No. 36, C 0.34, Si 7.63 per cent., water-quenched from 1120° C. Etched with picric acid.  $\times 100$

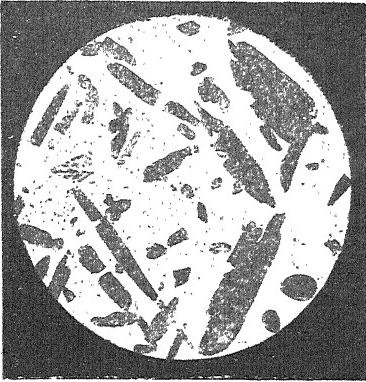


Fig. 15. Alloy No. 36, C 0.34, Si 7.63 per cent., water-quenched from 1170° C. Etched with picric acid.  $\times 100$

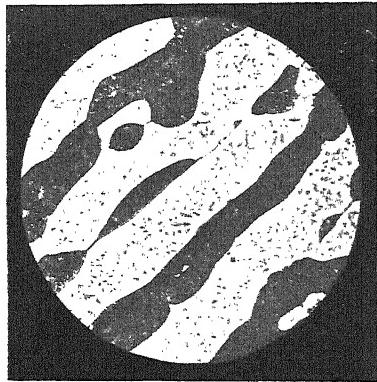


Fig. 16. Alloy No. 36, C 0.34, Si 7.63 per cent., water-quenched from 1195° C. Etched with picric acid.  $\times 100$

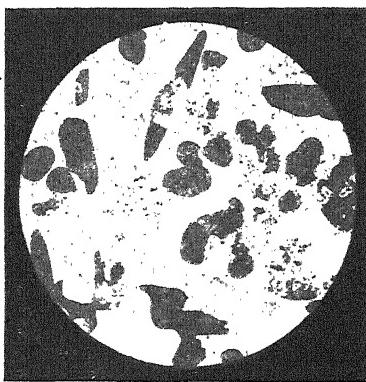


Fig. 17. Alloy No. 37, C 0.50, Si 8.12 per cent., water-quenched from 1095° C. Etched with picric acid.  $\times 100$

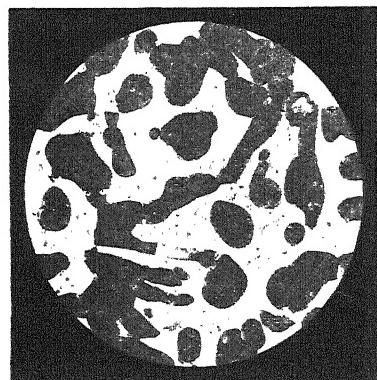


Fig. 18. Alloy No. 37, C 0.50, Si 8.12 per cent., water-quenched from 1120° C. Etched with nitric acid.  $\times 100$

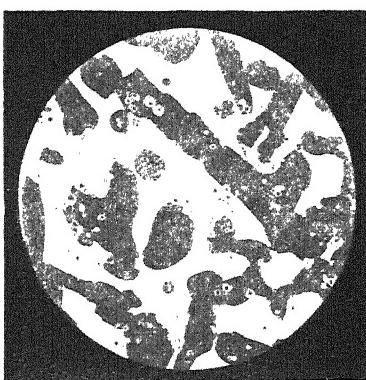


Fig. 19. Alloy No. 37, C 0.50, Si 8.12 per cent., water-quenched from 1150° C. Etched with picric acid.  $\times 100$

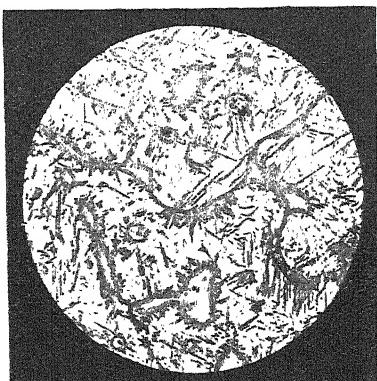


Fig. 20. Alloy No. 37,  $C\ 0.50$ ,  $Si\ 8.12$  per cent., water-quenched from  $1180^{\circ}C$ . Etched with nitric acid.  $\times 100$

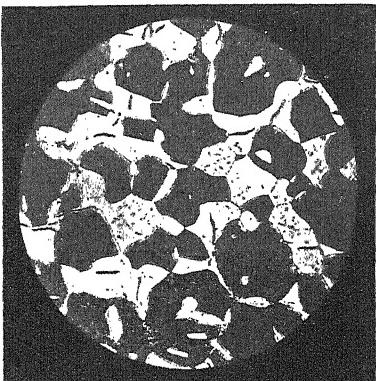


Fig. 21. Alloy No. 38,  $C\ 0.86$ ,  $Si\ 7.94$  per cent., water-quenched from  $1070^{\circ}C$ . Etched with picric acid.  $\times 100$

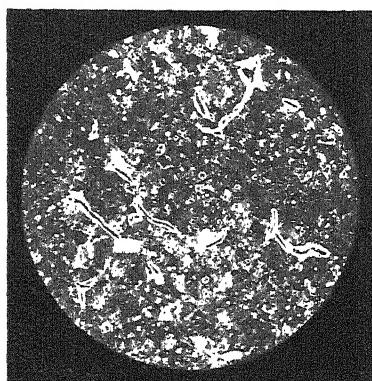


Fig. 22. Alloy No. 38,  $C\ 0.86$ ,  $Si\ 7.94$  per cent., water-quenched from  $1120^{\circ}C$ . Etched with picric acid.  $\times 100$

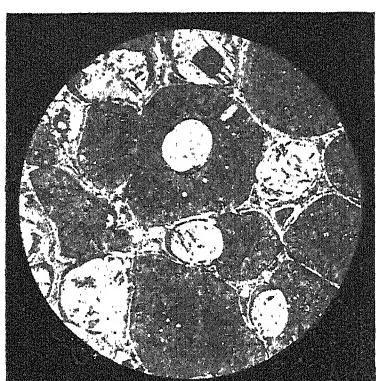


Fig. 23. Alloy No. 38,  $C\ 0.86$ ,  $Si\ 7.94$  per cent., water-quenched from  $1170^{\circ}C$ . Etched with picric acid.  $\times 100$

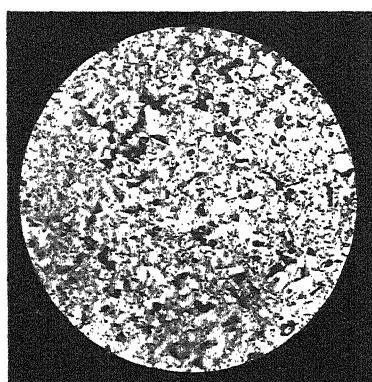


Fig. 24. Alloy No. 39,  $C\ 1.88$ ,  $Si\ 7.45$  per cent., water-quenched from  $1095^{\circ}C$ . Etched with picric acid.  $\times 100$

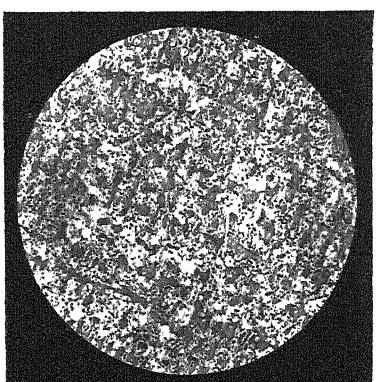


Fig. 25. Alloy No. 39,  $C\ 1.88$ ,  $Si\ 7.45$  per cent., water-quenched from  $1120^{\circ}C$ . Etched with picric acid.  $\times 100$

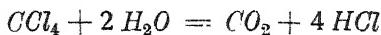
# CONTRIBUTION À LA CONNAISSANCE DE LA CORROSION DU FER PAR LE TÉTRACHLORURE DE CARBONE

par J. MILBAUER.

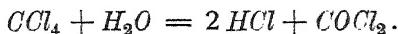
En étudiant l'action du tétrachlorure de fer sur divers métaux, l'usine „*Chemische Fabrik Griesheim Elektron*“<sup>1)</sup> a constaté que pour 100 gr de  $CCl_4$  chimiquement pur les poids suivants ont été décomposés, en un temps égal, si a) le chlorure était exempt d'eau, b) s'il a été employé après addition d'un volume égal d'eau, c) si le métal a été employé à l'état pulvérisé:

	a)	b)	c)
fer malléable . . . . .	0·002 gr	0·35 gr	—
fonte . . . . .	0·004	0·1	0·45 gr
cuivre . . . . .	0·0005	0·31	1·5
plomb . . . . .	0·0013	0·013	0·004
zinc . . . . .	0·0002	0·018	0·025
étain . . . . .	0·0005	0·0019	0·01
nickel . . . . .	0·0004	0·0008	0·002

Comme le font voir ces chiffres, l'action accélérante de l'eau se manifeste dans tous les cas, évidemment par suite de la réaction entre le chlorure de carbone et l'excès d'eau:



qui a lieu notamment en présence de fer. Lorsque la proportion d'eau est insuffisante, la décomposition s'arrête, d'après Goldschmidt<sup>2)</sup> à la formation du phosgène:



Une autre observation est celle d'A. Bolis.<sup>3)</sup> D'après cet auteur le tétrachlorure de carbone sec attaque bien un peu la fonte mais avec formation d'une couche protectrice qui s'oppose à toute action ultérieure. Si, toutefois, la réaction s'effectue en présence d'eau, le métal est mis à nu, et la corrosion progresse. Il en conclut que les extracteurs en fer ne conviennent pas pour extraire au moyen de  $CCl_4$ .

la graisse des os, ces derniers cédant de l'eau au liquide d'extraction, ce qui détermine des corrosions.

Dans la littérature technique tchèque on trouve à ce sujet le récent travail de J. Formánek<sup>4)</sup> qui étudie l'action du tétrachlorure de carbone sur les métaux en déterminant l'augmentation de poids subie par des rubans métalliques laissés avec  $CCl_4$  en contact prolongé. Dans le cas du fer, lorsque le métal avait une surface polie, on a pu constater une augmentation de poids, mais il n'en était pas de même pour le fer couvert de rouille, ce qui le fit conclure qu'à la température ordinaire l'action corrosive du  $CCl_4$  sur le fer est pratiquement nulle, surtout lorsqu'il s'agit du tétrachlorure de carbone pur.

On m'a signalé un cas de corrosion particulièrement forte d'un appareil industriel en fer due à l'action du tétrachlorure de carbone en présence d'alcool éthylique. Une telle action combinée n'ayant pas été décrite dans la littérature technique, j'en ai entrepris l'étude dont je présente ici les premiers résultats qui, abstraction faite de leur importance pour la pratique industrielle, ne sont pas sans intérêt même pour la chimie pure.

Dans un ballon Erlenmeyer muni d'un réfrigérant à l'émeri, le tétrachlorure de carbone chimiquement pur mais humide ou renfermant de l'eau et de l'alcool éthylique, a été maintenu à l'ébullition, en présence de fer malléable, pendant 1 heure. Le fer entré en solution a été dosé par évaporation avec de l'acide azotique et précipitation par l'ammoniaque. Pour 2·5 p. de fer on opérait avec 100 p. de mélange.

Voici les résultats:

$CCl_4$ %	$C_2H_5OH$ %	$H_2O$ %	fer dissous (en gr)
80	11	9	0·24
50	41	9	0·93
30	60	10	0·9
80	18	2	1·04
45	5	50	0·13
90	9·1	0·9	0·63
70	27·3	2·7	1·81
70	20	10	0·74
70	10	20	0·16
100	0	0	0
0	100	0	0

On voit dans ce tableau que la corrosion atteint son maximum lorsque le mélange d'attaque renferme sur 70 p. de  $C\text{Cl}_4$ , 27·3 p. d'alcool éthylique et 2·7 p. d'eau.

J'ai, en outre, observé que d'autres hydrocarbures chlorés offrent un phénomène analogue, quoique à un degré moindre. Aussi ai-je l'intention d'étendre mon étude dans cette direction et à des métaux autres que le fer. J'ajoute qu'aucun dégagement de gaz (hydrogène par exemple) n'a pu être constaté, de sorte que l'idée s'impose qu'il s'agit de la formation d'un dérivé organométallique.

*Laboratoire de Technologie minérale  
à l'École Polytechnique tchèque de Prague  
(Tchécoslovaquie).*

### Résumé.

L'auteur constate que l'attaque du fer par le tétrachlorure de carbone est considérablement favorisée par la présence d'alcool éthylique, et que d'autres hydrocarbures chlorés se comportent de manière analogue. Le fait mérite quelque attention dans l'extraction industrielle des matières renfermant de l'alcool ou pouvant l'engendrer.

### Littérature.

- <sup>1)</sup> *Z. angew. Chem.*, 1908, 21, 167.
  - <sup>2)</sup> *Ber.* 1881, 14, 928.
  - <sup>3)</sup> *Chem. Ztg.* 1906, 30, 1117.
  - <sup>4)</sup> *Chemický Obzor* année 1930, 57.
-

## ON THE NATURE OF A CRYSTALLIZATION CENTRE

by A. GLAZUNOV.\*)

The crystallization of a melt begins with the formation of many crystallization centres, which initiate the growth of crystals. During the process of crystallization the number of these centres increases and the crystals growing from each of them propagate through the melt in various forms e. g. as dendrites or in the form of radial bunches of crystal needles (as spheroids). The crystals continue to grow until, finally, the whole mass of the melt becomes solid; the latter consists then of a multitude of crystal grains or polyhedra of various size. Obviously, each centre of crystallization has been the origin of one crystal grain — a view now generally accepted.

What is, however, the nature of a crystallization centre? Can it be identified with the primary crystal i. e. with the separate element of crystal lattice?

Quite a number of investigators answer the latter question in the affirmative. However, accepting the crystallization centre to be only another expression for the crystal nucleus one would expect that each grain (polyhedron) of solidified melt should be monocrystalline (a single crystal). This opinion is, indeed, widely accepted, but, as may be shown from several examples, it cannot be always reconciled with facts. For instance, the crystallization of pure antimony gives rise to large grains composed of numerous crystals grown from one crystallization centre (Compare photograph Fig. 1, where the grain



Fig. 1.  $\frac{1}{2}$  size  
The grains (crystallites) of antimony.

\* ) Presented to the Česká Akademie Věd a Umění (Czech Academy of Science and Arts), January 16th, 1931.

boundaries are strengthened by black lines). The author has suggested\*) to apply to such grains the term "crystallites" — the notion already used in metallography. The micrograph, Fig. 2 taken during solidification of molten betol shows six grains composed of fine crystalline needles propagating in radial directions from six crystallization centres. The absence of structural homogeneity in each grain is here quite evident.

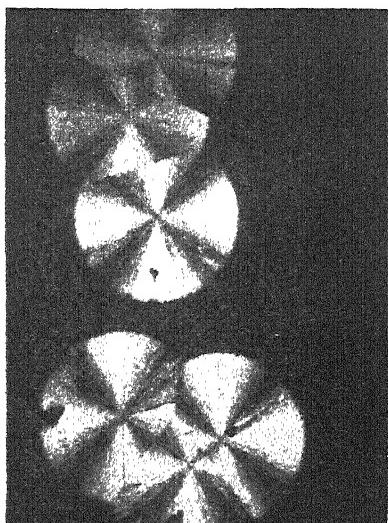


Fig. 2.  $\times 24$

The growth of grains of betol.

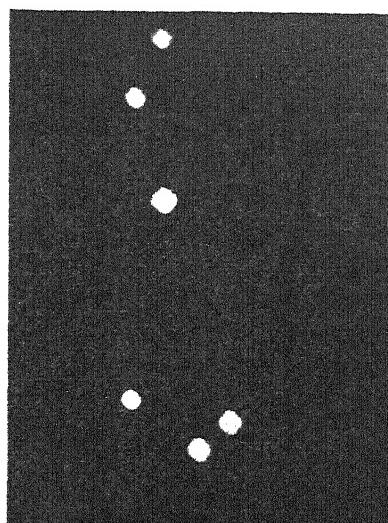


Fig. 3.  $\times 24$

Initial stage of the crystallisation of betol.

In some cases, however, such a composite structure of grains cannot be proved with certainty and the grains appear to be monocrystalline. The conclusion that each such grain represents a single crystal might be drawn either 1) when erroneously supposing that each observed small crystal is an independent grain, or 2) when a homogenization within the grains has taken place subsequently to the primary crystallization.

An apparent homogeneity of the grain in its initial stage of growth reported by some authors may be due to experimental difficulties in observing microscopically the beginning of crystallization. By way of illustration a photograph (Fig. 3) is added which shows the formation of the first grains in solidifying betol. This figure is

\*) Strojnický Obzor 1929, The foundry trade journ. 1929, 41, 117.

a replica of the classical photograph obtained by Tammann with the same substance. The grains visible in the photograph as rounded white spots seem to be homogeneous; a more exact focussing disclosed, however, the composite structure of each grain (Fig. 4).

Now, what should be the explanation for the fact that a single crystallization centre gives origin to a great number of crystals? This can be understood only by making a distinction between the terms "crystallization centre" and "crystal nucleus". Were the nucleus of a crystal at the same time the centre of crystallization, the growth of a number of crystals from one centre would not be comprehensible. Equally it could not be possible to explain the growth of crystalline grains of a rounded shape — as observed in crystallization of some alloys — without taking refuge to rather elaborate hypothesis like that accepted by Tammann (*Lehrbuch der Metallgraphie* p. 20–21, 1923).

Thus, in order to conform with experimental facts we must assume that each crystallization centre gives rise to a great number of crystal nuclei. This fact can be explained by analysis of the whole crystallization process.

Let us imagine a liquid phase of a substance supercooled only to such a degree that the liquid is still above the range of amorphous solidification and above that of spontaneous crystallization.

To start the crystallization some external impulse is necessary, which is effected usually by some foreign matter — e. g. a minute dust particle. The latter on entering the undercooled liquid disturbs its metastable condition and effects the transition to the stable, crystalline state. In general the dimension of such a foreign particle are always many times larger than the size of an element of the crystal lattice. The disturbance of metastable equilibrium occurs over the whole surface of the dust particle and consequently the formation of crystal nuclei takes place simultaneously at numerous points of the surface area of the particle. Further growth of crystals from the nuclei formed

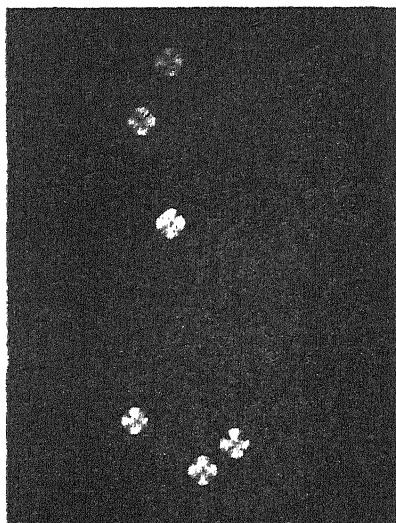


Fig. 4.  $\times 24$   
The same as Fig. 3 but rightly  
focussed.

will proceed mainly in the direction perpendicular to the surface of particles, since in other direction the propagation is limited by neighbouring crystals. Owing to the small size of dust particles they can be regarded as spheres and hence the melt solidifies in radial directions from each crystallization centre.

A similar process takes place in the case of spontaneous crystallization, i. e. when all external particles are excluded. If in this case the melt be cooled to the lowest temperature,  $t_K$ , at which it can still exist as a liquid phase, further small lowering of temperature by  $dt$  will suffice to start spontaneous crystallization. Obviously absolute uniformity of temperature in the system cannot be experimentally attained and the temperature of spontaneous crystallization will be reached only in some small regions of the melt (usually at its exterior) at which the crystallization centres will be produced.

We may expect, that regions in which the temperature will fall to  $t_K - dt$ , — although small — will greatly exceed the dimensions of a single element of crystal lattice. Between the nuclei of crystals which will be formed in the first moment of crystallization a strong competition will arise for the space for further development. The small crystals formed in the region of crystallization centre will thus hinder each other in their growth and only those formed at the circumference of the crystallization centre will be able to develop freely.

Usually this swarm of primary crystals — or crystallization centre — is very small so that its structure cannot be distinguished. The author succeeded, however, in obtaining a photograph showing a crystallization centre of benzonaphthene of considerable size. In the microphotograph, Fig. 5, we can distinctly see that the centre is composed of numerous small crystals oriented at random.

Resuming we can state: that

1. the centre of crystallization and nucleus of a crystal are different terms, since the crystallization centre consists of many crystal nuclei,
2. generally from one crystallization centre grows a series of crystals,

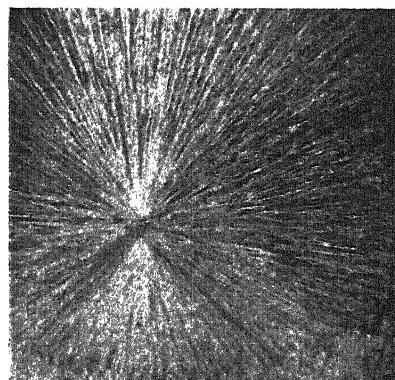


Fig. 5.                   $\times 200$   
The crystallization centre of benzo naphtalene.

3. all crystals initiated from one crystallization centre form one grain (crystallite),
4. such a grain has usually a heterogeneous structure,
5. physically homogeneous (monocrystalline) grains represent either  
a) the product of homogenisation of primarily heterogeneous grains or b) are in reality only parts of a true grain (crystallite).

The author thanks his collaborators Messrs. Halík, Rada and Šefl, who helped him in the preparation of photographs.

*Received December 2nd, 1930.*

*The Institute of Theoretical Metallurgy  
High School of Mines, Příbram,  
Bohemia.*

---

## DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS HYGROSCOPIQUES DU CHARBON

par R. VONDRAČEK et L. MOSENDZ.

L'hygroscopicité est une propriété assez importante du charbon, car, d'une part, elle est en connexion avec sa composition chimique et sa structure physique, d'autre part, elle est la cause des variations de la teneur en eau pendant le magasinage, variations qui peuvent même déterminer une désintégration des gailettes.

Malgré son importance, l'hygroscopicité du charbon ne constitue qu'une notion très peu définie. Ordinairement on se contente de considérer comme eau hygroscopique l'humidité que le charbon retient après desséchement à l'air de 20° et d'humidité relative de 50%. Cependant, la pratique ne tient guère compte ni des conditions de température ni de celles d'humidité de l'air, et ne voit dans le dosage de l'eau hygroscopique dans le charbon séché à l'air qu'un auxiliaire analytique.

L'hygroscopicité du charbon est un phénomène intéressant et assez complexe au point de vue physique. Il s'agit là, d'une part, de l'adsorption de la vapeur d'eau et de l'eau liquide dans les cavités capillaires du combustible, d'autre part, des changements de volume (gonflement ou contraction) faisant varier le volume des capillaires. Ces changements de volume ne sont pas rigoureusement réversibles, mais ont lieu dans un intervalle d'humidité différent suivant que le charbon attire l'humidité ou qu'il en perd. En raison de ce fait l'isotherme du gel de charbon a une allure autre pour la période d'attraction d'humidité et autre pour celle de desséchement. Des phénomènes analogues ont été étudiés par Zsigmondy<sup>1)</sup> sur le gel de silice.

Chez le charbon, ce sont Porter et Ralston<sup>2)</sup> qui constatèrent la nature irréversible du desséchement, et, il y a quelques ans, cette propriété du charbon fut décrite par l'un de nous.<sup>3)</sup>

A ce dernier travail nous empruntons ici le tableau I indiquant pour 8 sortes de combustibles la proportion d'eau absorbée dans

<sup>1)</sup> voir Freundlich, Kapillarchemie, 2<sup>e</sup> édit., p. 913.

<sup>2)</sup> Bureau of Mines, Techn. Paper, 113 (1916).

<sup>3)</sup> Vondráček, The hygroscopic qualities of coal, The transactions of the Fuel Conference, London 1928, I, p. 281.

100 gr de combustible sec à des tensions de vapeur d'eau variables. Les échantillons étaient placés dans un dessiccateur à vide, muni soit d'eau, soit d'acide sulfurique plus ou moins étendu d'eau. Pour opérer la dessiccation, on partait de l'eau pure en allant successivement jusqu'à l'acide sulfurique concentré, après quoi l'on opérait l'absorption de l'humidité par la marche inverse. La température était de 17° à 22°. De cette façon, la dessiccation et l'humidification des combustibles exigeaient plusieurs mois.

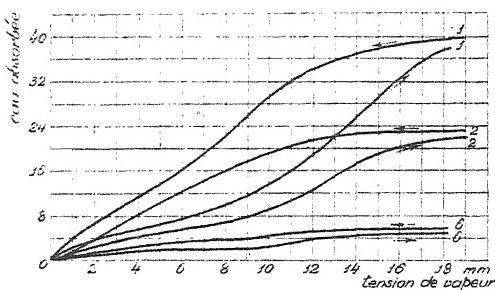


Fig. 1.

La figure 1 illustre trois des essais en question, l'un relatif à un lignite (no 1), une houille récente (no 2) et une houille plus ancienne (no 3). L'axe horizontal donne la pression de vapeur d'eau dans l'air ambiant, l'axe vertical le poids en grammes de l'eau hygroscopique retenue dans 100 gr de combustible pur. Les flèches indiquent si la courbe se rapporte au desséchement ou à l'humidification.

En comparant les résultats on s'aperçoit que l'allure du desséchement est caractéristique de chaque charbon, car les combustibles ne diffèrent pas seulement par leur teneur maximum en eau hygroscopique mais encore par la forme des courbes. Il serait intéressant de savoir si l'on pourrait déduire de ces courbes des constantes numériques propres à caractériser les combustibles au point de vue de leurs propriétés hygroscopiques.

Bien que la connaissance de l'hystérésis sur les courbes de desséchement et d'humidification soit certainement de grande importance, nous sommes obligés pour le moment de ne pas nous en soucier, et de choisir pour nos considérations une seule branche de la courbe, le mieux la courbe de dessiccation, qui est plus régulière. Au début, il sera de plus nécessaire d'idéaliser la courbe en question et de supposer que son allure est régulière.

Pour arriver à l'équation de la courbe ainsi simplifiée (fig. 2), la marche à suivre, empirique en partie, est la suivante:

100 gr de charbon contiennent au début de la dessiccation, c'est-à-dire sous la pression de vapeur d'eau  $p_0$ ,  $A$  gr d'eau. Si cette pression s'abaisse à  $p$ , il reste dans le charbon  $a$  gr d'eau. A la diminution  $\Delta a$  de la teneur en eau correspond une diminution  $\Delta p$  de la pression de la vapeur d'eau. La forme de la courbe montre que la valeur du rapport  $\Delta a : \Delta p$  est d'autant plus grande que  $a$  est plus faible, c'est-à-dire que la quantité déjà enlevée d'eau ( $A - a$ ) est plus forte. Supposons provisoirement la proportionnalité

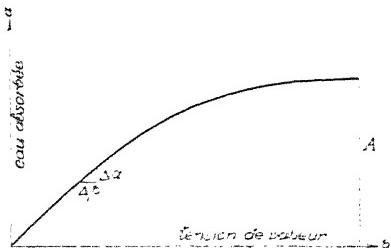


Fig. 2.

$$\frac{da}{dp} = a(A - a).$$

Au différentiel  $da$  on peut aussi substituer

$$da = d(A - a),$$

de sorte que

$$(1) \quad \frac{-d(A - a)}{A - a} = adp,$$

et par intégration

$$- \ln(A - a) + C = ap.$$

Pour calculer la constante d'intégration, on met  $p = 0$ , ce qui fait que  $a$  devient lui aussi égal à zéro, de sorte que  $C = \ln A$ . L'équation intégrée présente la forme

$$\ln \frac{A}{A - a} = ap.$$

En appliquant cette équation aux essais effectués on trouve que le coefficient  $a$  n'est point une constante, mais qu'il est à peu près une fonction parabolique de la valeur ( $A - a$ ):

$$(2) \quad a = k(A - a)^{-n}.$$

En introduisant cette relation dans l'équation différentielle ci-dessus (1), on a

$$\frac{-d(A - a)}{dp} = k(A - a)^{1-n}$$

ou

$$\frac{-d(A - a)}{(A - a)^{1-n}} = kd p$$

L'intégration de cette équation donne

$$\frac{-(A - a)^n}{n} + C = Kp$$

Pour  $p = 0$  et  $a = 0$  il vient comme constante d'intégration

$$C = \frac{A - a}{n}$$

de sorte que l'équation de la courbe serait

$$(3) \quad A - (A - a)^n - nk p = Kp$$

Exemple: Charbon 2 du tableau I:

Humidité initiale  $A = 22\cdot2$ .

A la pression  $p_1 = 11\cdot1$  correspond une humidité  $19\cdot9$ .

$p_2 = 5\cdot2 \quad \dots \quad \dots \quad 10\cdot8.$

En introduisant ces valeurs dans l'équation (3) on obtient deux équations à deux inconnues  $n$  et  $k$  qu'on est obligé de résoudre par tâtonnement au moyen de l'interpolation graphique. Il vient alors

$$n = 0\cdot70 \qquad k = 0\cdot90.$$

Le calcul ainsi effectué donne pour les charbons du tableau I les valeurs suivantes de  $n$  et  $k$ :

Les charbons	$n$	$k$
1	1·25	3·86
2	0·70	0·90
3	0·53	0·59
4	1·11	1·63
5	0·92	0·61
6	0·25	0·22
7	0·4	0·96

Dans le cas du charbon no 8, l'équation n'est pas bien résoluble, ce qui tient probablement à ce que, à la pression de  $18\cdot7 \text{ mm}$  de vapeur d'eau, ce charbon est encore assez éloigné de l'état de saturation.

Les constantes trouvées d'hygroscopicité  $k$  et les exposants d'hygroscopicité  $n$  doivent être considérés — en raison de l'irrégularité des courbes — comme des valeurs moyennes dans l'intervalle de pression considéré. Comme on voit, ces valeurs diffèrent très fortement pour les divers charbons, elles atteignent le minimum pour les houilles anciennes, le maximum pour les lignites récents.

Pour déterminer sur cette base le comportement d'hygroscopicité d'un charbon, voici donc comment on devrait procéder: L'échantillon du charbon serait abandonné, à une température donnée, d'abord dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau, jusqu'à poids constant, après

I. Quantité d'eau absorbée dans 100 gr de combustible sec.

	Température . . . . .	21°C	18°	17°	16°	19°	22°	22°	20°	19°	20°	19°	20°
Tension de vapeur,		18.7	11.1	7.8	5.2	1.5	0.0	1.6	8.6	9.9	13.8	18.1	
$\frac{mn}{mn} H_g$													
1. Lignite I. . . . .	26.3	22.7	14.7	9.5	2.4	—	1.0	6.1	9.2	14.4	24.3		
2. Charbon crétacé . . . . .	22.2	19.9	15.6	10.8	2.9	—	2.4	7.6	10.8	16.1	22.7		
3. Lignite II. . . . .	18.4	17.0	14.2	10.2	2.7	—	2.3	7.6	11.0	15.5	19.5		
4. Lignite cireux . . . . .	18.0	14.0	8.9	6.3	2.1	—	1.6	4.6	6.0	10.1	16.5		
5. Semi-coke . . . . .	8.5	7.6	5.6	3.7	1.0	—	1.1	3.6	5.8	11.7	13.0		
6. Charbon à gaz . . . . .	5.3	4.6	3.8	3.0	1.0	—	1.0	2.7	3.6	4.4	4.7		
7. Cannel coal . . . . .	2.6	1.5	1.2	0.8	0.3	—	0.5	1.0	1.2	1.6	3.5		
8. Houille mate . . . . .	1.8	1.3	1.0	0.9	0.3	—	0.4	0.9	1.1	1.5	1.7		

II. Déshydratation d'un lignite (teneur 16.36% d'eau) par l'acide phénique.

Acide phénique	Pesée gr	Lignite	Point de solidification °C	Teneur en eau calculée dans l'acide phénique	Teneur en eau dans le lignite
7.0990	1.4010	31.30	2.40	12.53	
7.0400	1.0360	32.40	2.08	14.51	
10.9510	1.0460	34.50	1.46	15.47	
16.2340	1.0520	36.10	1.02	16.34	
21.4770	1.0620	37.00	0.78	16.31	

quoi on répéterait la même opération dans au moins deux atmosphères moins riches en eau, produites par exemple au moyen d'acides sulfuriques étendus de tension de vapeur connue. Les résultats obtenus permettraient de calculer la constante et l'exposant d'hygroscopicité.

On ne saurait nier que ce serait là un procédé fort lent, convenant peu aux besoins de la pratique.

L'idée s'impose de substituer au milieu gazeux un liquide susceptible d'enlever l'eau. Pour examiner cette possibilité, nous nous sommes adressés au phénol qui à l'état anhydre constitue un corps très hygroscopique. Voici comment on procérait: Des poids connus de charbon à teneur connue en humidité étaient mélangées à 45° environ avec des poids connus de phénol, puis, au bout de quelques minutes, on déterminait au sein même du mélange le point de congélation du phénol.

Les variations du point de congélation du phénol en fonction de la teneur en eau ont été préalablement déterminées par une série d'essais où l'on ajoutait de l'eau au phénol employé. On pouvait alors calculer l'eau retenue par le charbon. Par une nouvelle détermination, faite sur le même mélange de phénol et de charbon, on trouvait régulièrement que le point de congélation ne s'abaissait plus, c'est-à-dire que l'équilibre entre les deux corps s'établissait très rapidement.

Le tableau II donne les résultats des essais faits avec un lignite d'eau hygroscopique. En outre,

les combustibles suivants ont été étudiés:

- b) lignite cireux . . . . . à 7·15% d'humidité
- c) lignite de Bohême (II) . . à 7·97% »
- d) sciure de bois . . . . . à 8·52% »
- e) charbon crétacé . . . . à 9·88% »
- f) houille d'Ostrava . . . . à 3·86% »

Il est évident (voir la fig. 3) que l'eau se partage entre les deux phases en proportions définies répondant à des courbes assez régulières. Pour le bois, les deux lignites (a et c) et pour la houille ancienne (f) les courbes présentent un caractère semblable. Une allure tout à fait opposée a pu être constatée pour le charbon crétacé (e).

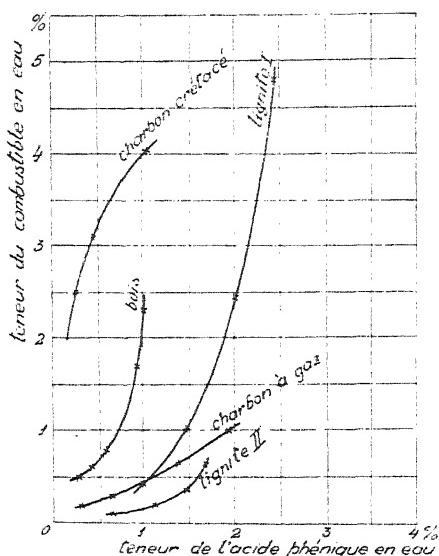


Fig. 3.

Nous ignorons jusqu'ici à quoi tient ce comportement exceptionnel, s'il s'agit ici de l'influence d'une forte teneur en constituants minéraux (30%), liant de l'eau hydratique, ou d'une solubilité plus élevée des matières bitumineuses de la houille dans le phénol. Ce dernier phénomène entre assez nettement en jeu chez le charbon cireux, chez les autres charbons, toutefois, il n'a exercé sur le point de congélation du phénol qu'une influence à peine perceptible.

Des courbes de caractère tout à fait différent, concaves par rapport à l'axe de la teneur en eau, ont été trouvées lors de la marche inverse, c'est-à-dire lors de l'introduction du charbon sec dans le phénol renfermant de l'eau. Il s'agit ici de phénomènes intéressants sans doute, mais assez complexes, de sorte qu'on ne saurait jusqu'ici recommander la méthode en question pour la détermination de l'eau hygroscopique. Nous espérons cependant pouvoir élucider ces questions par des recherches ultérieures, ce qui permettra peut être l'application de cette méthode, relativement simple et rapide dans son exécution.

Les méthodes servant à déterminer les propriétés hygroscopiques des combustibles qui viennent d'être décrites, pourraient toutes être désignées comme *méthodes statiques*, car on y déduit les constantes caractéristiques des combustibles par détermination d'équilibres, c'est-à-dire en établissant le partage de l'eau hygroscopique entre le charbon et la seconde phase (gazeuse ou liquide). Toutefois, pour résoudre le problème, on peut encore choisir la *voie dynamique*, c'est-à-dire poursuivre la vitesse de vaporisation de l'eau hygroscopique du charbon. Toutes choses égales d'ailleurs, la dessiccation sera d'autant plus lente que le combustible sera plus hygroscopique.

Pour déduire les relations mathématiques entre les diverses grandeurs, on peut, faute d'autres moyens, faire des considérations analogues à celles faites lors de l'étude des méthodes statiques.

Dans des conditions choisies, on peut enlever au combustible donné, par dessiccation,  $H^{\circ}/\%$  d'eau au maximum.\*)

Si en un temps  $t$  l'eau évaporée est  $x^{\circ}/\%$ , il y reste  $h = H - x$ . Supposons pour le moment que la diminution en  $\%$  de la teneur en eau soit, dans l'unité de temps, en raison directe de la teneur en eau restante, de sorte que pour un intervalle de temps très court

\*) Contrairement au calcul ci-dessus on ne fait pas ici entrer en compte la proportion d'eau pour 100 gr de combustible sec, mais le pourcentage d'humidité. Il est en effet plus usuel d'exprimer la teneur en eau sous cette dernière forme. La valeur de l'exposant de desséchement ne subit qu'un changement très peu considérable en adoptant ce mode de calcul. Évidemment, il est également possible de calculer avec .1, c'est-à-dire la proportion d'eau pour 100 gr de combustible sec.

$$(4) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\beta(H - x)$$

où  $\beta$  est le coefficient de la vitesse d'évaporation. Par le calcul déjà connu on arrive à l'équation

$$\rho \cdot \frac{H}{H-x} = \beta t.$$

En appliquant cette équation aux résultats expérimentaux on trouve de nouveau que  $\beta$  n'est pas une constante mais varie avec la teneur en eau résiduelle du charbon, et cela sensiblement suivant la relation parabolique

$$(5) \quad \beta = k(H - x)^m.$$

Dans cette relation seule la constante  $k$  dépend des conditions de l'expérience, alors que l'exposant  $m$  constitue la constante spécifique du combustible examiné, exprimant la variation de ses propriétés hygroscopiques en fonction de la teneur en eau.

En introduisant cette dernière relation dans l'équation différentielle primitive, et en opérant l'intégration de manière habituelle, on obtient

$$(6) \quad (H - x)^{-m} = H^{-m} - mkt + Kt$$

ou sous une autre forme

$$(6a) \quad \frac{1}{(H - x)^m} = \frac{1}{H^m} = Kt.$$

Si  $m$  est en fait une constante spécifique du combustible examiné, il ne saurait dépendre des conditions de l'expérience qui font varier la vitesse de desséchement de façon mécanique, comme par exemple la hauteur de la couche de la prise d'essai, le mouvement du gaz, etc. L'exposant n'est alors déterminé que par la nature du combustible, la température et l'humidité de la phase gazeuse dans laquelle passe l'eau du charbon.

Pour vérifier la justesse de cette conclusion, nous avons effectué sur un échantillon de lignite (Handlová) une série d'essais de dessiccation à la température ordinaire (aux environs de 20°) de manière à ce que le charbon se trouve régulièrement dans une atmosphère desséchée à l'acide sulfurique concentré, tandis qu'on faisait varier les conditions mécaniques de l'expérience. On a usé des modes opératoires que voici :

1. La prise d'essai était placée dans un dessiccateur ordinaire sans imprimer de mouvement forcé à l'air y contenu. La dessiccation a duré 72 jours.

2. La prise d'essai se trouvait dans un flacon pèse-creuset placé dans un dessiccateur spécialement construit\*) et dans lequel on imprimait à l'air un mouvement forcé. La dessiccation a duré de 5 à 14 jours.

3. La prise d'essai était enfermée dans de petits tubes d'où l'on enlevait l'humidité en faisant le vide en présence d'acide sulfurique. A 20° la durée de dessiccation était de 64 heures.

Les conditions mécaniques des divers essais étaient donc fort différentes. Les résultats se trouvent rassemblés dans le tableau III.

### III. Dessiccation d'un lignite à la température de 20° au-dessus de l'acide sulfurique.

Essai No	1	2	3	4	5	6
	Dans l'air calme	Dans l'air agité			Dans le vide	
Jours	Perte %	Perte %	Jours	Perte %	Jours	Perte %
1	10·04	9·0	1	9·87	0·25	7·16
3	14·38	13·11	2	10·75	1	10·60
7	16·26	14·95	4	11·38	2	11·20
15	16·96	15·71	6	11·72	3	11·50
31	17·23	15·97	8	11·82		15·5
63	17·42	16·20	11	11·93		16·20
72	17·42	16·16				15·00
Humidité totale	17·45	16·14		12·17	12·17	17·05
						16·14

Les chiffres du tableau permettent de calculer pour l'exposant  $m$  les valeurs suivantes :

Essai	Mode de dessiccation	$m$	$K$
1	gaz en repos	0·95	0·08
2	gaz en mouvement	0·88	0·09
3	gaz maintenu en mouvement	1·00	0·37
4	gaz en mouvement	0·95	0·44
5	vide	1·00	0·11
6	vide	1·03	0·12

La supposition que  $m$  est constant pour une sorte donnée de charbon et une température donnée, se trouve donc suffisamment confirmée. Les petits écarts de la valeur moyenne se laissent aisément expliquer, d'une part, par les variations de la température (il était difficile de la maintenir constamment à 20°), d'autre part, par la possi-

\*) La construction de ce dessiccateur fera l'objet d'une communication ultérieure.

bilité que la composition de l'atmosphère dessicatrice varie elle aussi avec les divers modes opératoires.

La comparaison des valeurs de la constante  $K$  serait illusoire en raison du fait que ni les conditions de l'expérience ni les unités de temps n'étaient les mêmes.

La question se pose de savoir quelle est la variation de l'exposant  $m$  en fonction de la température. Le tableau IV donne les résultats d'une série d'essai faits avec le même lignite que celui employé dans les essais précédents, et effectués par dessiccation dans le vide à des températures variables. La figure 4 illustre graphiquement l'allure de la dessiccation. Pour  $m$  et  $K^*$ ) on en tire les valeurs que voici :

Essai	Température	$m$	$K$
7	25°C	1·1	0·20
8	40	1·4	0·58
9	40	1·45	0·52
10	60	1·9	0·63
11	60	1·7	0·78
12	80	1·2	2·24
13	80	1·2	2·90
14	100	0·75	2·85

#### IV. Dessiccation d'un lignite dans le vide à des températures variées.

Essai No.	7	8	9	10	11	12	13	14
Tempéra- ture	25°C	40°	40°	60°	60°	80°	80°	100°
Heures	Perte %							
0·5	6·65	13·80	15·07	15·71	16·91	16·48	17·80	16·88
1·5	9·78	15·10	16·46	16·20	17·60	16·99	18·26	17·21
3·5	11·00	15·57	16·95	16·73	18·10	17·17	18·42	17·39
7·5	11·68	15·76	17·16	16·96	18·40	17·25	18·51	17·44
15·5		15·84	17·32	17·23	18·46	17·30	18·53	17·44
31·5		16·04	17·44	17·36	18·53	17·37	18·53	
63·5		16·15	17·62	17·39	18·65			
127·5		16·11						
Humidité totale	12·38	16·14	17·45	16·14	17·45	16·14	17·45	16·14

<sup>a)</sup> Comme eau hygroscopique totale  $H$  on a pris pour le calcul, pour les températures 40° et supérieures à 40°, la perte de poids totale.

Lorsque la température s'élève,  $m$  augmente d'abord pour redescendre ensuite quand la température a dépassé  $60^\circ$ . Pour la constante  $K$  c'est l'inverse qui a lieu. La rétrogradation aux températures au-dessus de  $60^\circ$  est due, ainsi qu'il a été exactement vérifié par une voie toute différente, aux pertes assez considérables que subit le charbon lors de la distillation dans le vide. La détermination des valeurs en question constitue donc encore un moyen d'étudier les altérations chimiques de la substance carbonée.

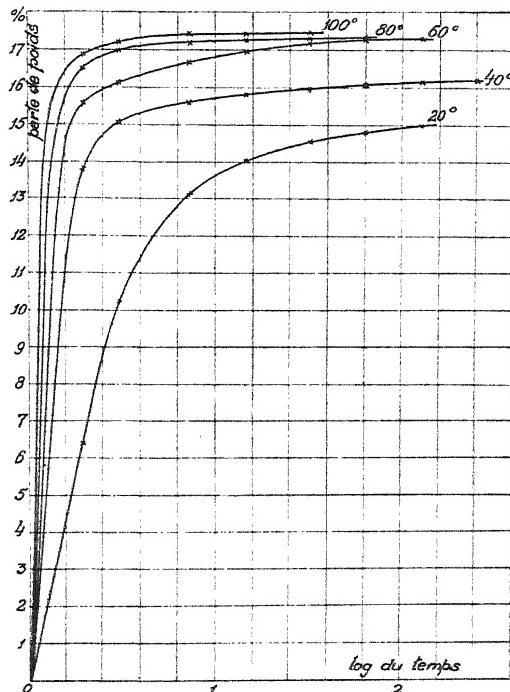


Fig. 4.

Pour ce qui concerne la variation des valeurs  $m$  et  $K$  avec la nature du combustible, le nombre de nos essais ne suffit pas jusqu'ici pour tirer des conclusions un peu générales. Ce n'est donc qu'à titre d'exemple que nous donnons ici les résultats obtenus lors de la dessiccation de quelques combustibles opérée dans un dessicateur à atmosphère maintenue en mouvement:

	$m$	$K$
lignite . . . . .	1.0	0.33
charbon à gaz . . . . .	0.7	1.98
charbon crétacé . . . . .	1.4	0.19

Nous estimons que l'étude des propriétés hygroscopiques par voie cinétique peut conduire à une caractéristique assez nette des combustibles. La mise au point des conditions expérimentales pour la pratique courante de ce genre de déterminations fera l'objet d'études ultérieures. La marche probable sera la suivante:

1. à des intervalles de temps déterminés, on établira dans un dessiccateur ordinaire la perte de poids subie par le combustible examiné,
2. on déterminera l'eau hygroscopique totale par dessiccation à 105°.

*Institut des Combustibles et des Métaux  
à l'École Polytechnique tchèque de Brno  
(Tchécoslovaquie).*

#### Résumé.

Les auteurs envisagent les méthodes qui pourraient servir à déterminer les propriétés hygroscopiques des charbons.

Les méthodes statiques consistent en ceci: on laisse le combustible en contact avec une atmosphère gazeuse dont on connaît la tension de vapeur d'eau, et, une fois l'équilibre atteint, on détermine la teneur en eau de la substance. Si cette détermination est effectuée à une même température pour des tensions de vapeur d'eau variables dans le milieu ambiant, on obtient une courbe traduisant les propriétés hygroscopiques du charbon. Cette courbe se laisse sensiblement rendre par l'équation

$$A^u - (A - u)^n = nk p,$$

où  $A$  désigne l'humidité initiale du charbon,  $u$  son humidité résiduelle à la tension de vapeur  $p$ ,  $n$  et  $k$  des constantes caractérisant les propriétés hygroscopiques du charbon.

Dans la méthode dynamique, on détermine la vitesse avec laquelle le combustible subit le desséchement dans les conditions de l'expérience. La variation en fonction du temps  $t$  est donnée par l'équation

$$(H - x)^m - H^{-m} = mkt$$

où  $H$  est la teneur en eau totale,  $x$  la proportion d'eau évaporée en un temps  $t$ ,  $m$  et  $k$  sont des constantes. La constante  $k$  comprend aussi les conditions de l'expérience.

## A NOTE ON THE DISSOLUTION OF CARBON DIOXIDE IN FUSED TELLURIUM

by A. ŠIMEK and J. ŠMÍDA.

The first of the present authors found in collaboration with B. Stehlík<sup>1)</sup> that the melting point of pure tellurium is lowered when determined in hydrogen or in carbon dioxide under atmospheric pressure, by about 0·15 and 0·2° C resp. against the value found in vacuo. This lowering is in carbon dioxide approximately proportional to gas pressure. From this and from other evidence it was concluded, that the lowering of the melting point is caused by carbon dioxide dissolving in the metal, the volume absorbed, reduced to N. T. P., being roughly about one third of the volume of the fused tellurium at its melting point.

To verify this conclusion an attempt was made to determine the solubility of carbon dioxide in fused tellurium above its melting point by the method used by A. Sieverts and J. Hagenacker<sup>2)</sup> of measuring the solubility of hydrogen and oxygen in fused silver. The metal was contained in a porcelain boat placed in a tube of hard porcelain, which was closed on one end and connected on the other by a ground joint, cooled with running water, to the measuring burette. The space between the boat and the porcelain tube was filled with a rod of the same material. The tube was placed in a long, horizontal electric furnace, the temperature of which could be kept constant within  $\pm 1\cdot5^{\circ}$  C by means of a regulator connected to a relay changing alternately the external resistance of the heating circuit. The temperature was measured by means of a calibrated Le Chatelier thermocouple connected to a deflection potentiometer.

The procedure of measurement was as follows. The tube was first evacuated at the temperature of the experiment by means of a Sprengel mercury pump, the boat being empty. Then the apparatus was filled at atmospheric pressure with carbon dioxide from the measuring burette, and after equilibrium had been attained, the volume under atmospheric pressure noted. This was repeated several times, the volume of gas which filled the porcelain tube and its

capillary connection to the burette coming out constant within 0·5%, when reduced to N. T. P. The volume measured thus by means of the burette, which was provided with a water jacket containing also the levelling tube, was controlled also by pumping off the gas into a calibrated eudiometer. Then the tube was opened, the boat filled with tellurium, the tube evacuated again and filled anew with carbon dioxide at the same temperature as before. Now, if there would be no absorption of carbon dioxide, the new volume found, when reduced to N. T. P., must be equal to  $v_1$  less the volume of the tellurium in the tube,  $v_{Te}$ . If, however, the volume found, say  $v_2$ , is larger than this difference, dissolution must have taken place, and the amount dissolved would be given as the difference  $v_2 - (v_1 - v')$ ,  $v'$  being the volume of the gas which would fill at the temperature of the experiment the volume taken by the tellurium in the tube, reduced, of course, as  $v_1$  and  $v_2$ , also to N. T. P.

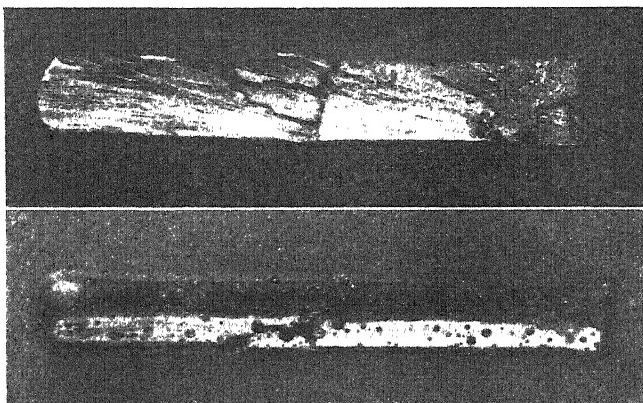


Fig. 1.

The actual measurement was made at 485° C. Owing to the volatility of tellurium a considerable amount of it was found condensed in the cooler part of the tube and on the rod. To ascertain this amount and to inspect the metal remaining in the boat it was necessary to break the tube. For this reason the experiment could not be repeated and the result must be considered as only preliminary. The upper part of Fig. 1 shows the upper surface of the solidified tellurium, which is rather smooth and without the typical marks due to bubbles of escaped gas, seen on the other side, which looks otherwise highly polished and is reproduced in the lower part of the figure.

Denoting the total weight of liquid tellurium in the boat and that of solid tellurium outside of it by  $T_e_l$  and  $T_e_s$  respectively, and the corresponding volumes by  $v_l$  and  $v_s$ , assuming further for the approximate value of the density of solid tellurium at its melting point  $6.2 \text{ gr/cc}$ , and for the change of volume at the melting point provisionally Töpler's<sup>2)</sup> value  $0.0123 \text{ ccs/gr}$ , the result of the experiment can be summarized as follows:

$$\begin{aligned} v_1 &= 10.44 \text{ ccs} \text{ (mean of four values, reduced to N. T. P.)}, \\ v_2 &= 9.76 \text{ ccs} \text{ (reduced to N. T. P., the barom. pressure being} \\ &\quad 741.3 \text{ mms at the time of measurement),} \\ T'e_l &= 14.17 \text{ grs, } T'e_s = 2.59 \text{ grs, } v_l = 2.46 \text{ ccs, } v_s = 0.42 \text{ ccs,} \\ v_{T_e} &= v_l + v_s = 2.88 \text{ ccs} \\ r' &= 2.88 \cdot \frac{273.760}{758.741.3} = 1.06 \text{ ccs.} \end{aligned}$$

The volume of carbon dioxide absorbed by the liquid tellurium, assuming that solid tellurium absorbs practically none, is thus equal to  $v_2 - (v_1 - v') = 0.38 \text{ ccs}$ . The absorption coefficient would be then  $0.38 : 2.46 = 0.16$ , or 1 cc of liquid tellurium would absorb 0.16 ccs (reduced to N. T. P.) of carbon dioxide at  $485^\circ \text{C}$ . This is only about one third of the value 0.51 ccs (reduced to N. T. P.) deduced from the observed lowering of the melting point.

Considering the great experimental difficulties of the measurement, the fact, that only one measurement was made at a temperature  $33^\circ \text{C}$  higher than the melting point, and the somewhat simplified assumptions made in calculating the absorption coefficient, the result does not invalidate our former conclusion about the cause of the observed lowering of melting point of tellurium in carbon dioxide at atmospheric pressure. Any detailed discussion would be premature without recourse to further experiments.

Thanks are due to Miss J. Gilbertová for valuable help in making the measurements.

*Received December 22nd, 1930. The Physico-chemical Institute of the Masaryk University, Brno, Czechoslovakia.*

#### Literature.

<sup>1)</sup> Collection 1930, 2, 304. — <sup>2)</sup> Z. physikal. Chem. 1909, 68, 115.  
<sup>2)</sup> Ann. Physik. 1894, (2), 53, 363.

## MEASUREMENTS OF INTERFACE ELECTRICAL CONDUCTIVITY

by K. SANDERA.

The existence of excess conductivity in the neighbourhood of interface has been proved by Stock, Laing, Fairbrother, Briggs and others, in accordance with the suggestions of Smoluchowski (1905). The respective bibliography is to be found in the paper of J. W. Bain, Ch. R. Peaker and A. M. King (*J. Amer. Chem. Soc.* 1929, 51, 3294), who evaluated for the first time the effect of a thoroughly defined surface upon the electrical conductivity of solutions. For 0·001 n. *KCl* at 25° C the excess conductivity in the neighbourhood of optically polished glass, fused silica and optically polished quarts, amounts to a specific surface conductivity of  $43 \cdot 10^{-8}$  Ohm<sup>-1</sup> C. A. Goethals (*Rec. trav. chim.* 1930, 49, 357) investigated different solid systems with only one exception (sand and solution of potassium chloride and sucrose).

The quantitative evaluation of the excess conductivity in the interface between the powdered or coarsely crystalline solid and electrolyte solution offers considerable difficulties because of the unknown extent of the interface and the unknown effect of solid particles on the passage of the electric current.

In the present author's research the influence of solid particles of different size and of different surface upon the conductivity of electrolytes has been measured to show the dependance of the excess conductivity from the form, size and number of the immersed solid particles. Practical applications are also mentioned.

### Apparatus and the method.

The electrolyte to be measured is contained in a rectangular glass vessel of dimensions  $10 \cdot 1 \times 3 \cdot 04 \times 10 \cdot 27$  cm (see fig. 1 v), provided with a pair of bright metallic electrodes, which entirely cover the two opposite sides of the area  $3 \cdot 04 \times 10 \cdot 27$  cm sq. The conductivity cell is filled with a definite amount of the electrolyte (50 ccs cover

$1.61 \times 3.04 \text{ cm sq.}$  of the electrode); the resistance is measured and then the solid phase is added, which varies the capacity of the cell. Thus excess conductivity is directly determined as due to the special effect of immersed solid (not to the effect of "dilution"). This determination is not disturbed by occasional air bubbles or water content of the immersed solid, if the use of wet material is necessary, because these influences cannot change the resistance of the whole system, the diminishing of the specific conductance being compensated by the proportional increase of the surface of the electrode.

For the determination of resistance the conductometric apparatus

with visual indication has been used, which is diagrammatically shown in Fig 1. This device has found its application in technical as well as in scientific laboratories for its convenience for rapid and precise work. It has been proposed by the present author and described in technical periodicals (*Listy Cukrov.* 1926, 45, 25, 459, *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1926, 51, 205, 603, *Chem. Obzor* 1927, 2, No 8 etc.). For measurements an alternative current of 120 volts and 50 periods has been used (but any other current might be equally applied) which is branched to four resistances; the first two form a pair of electric lamps ( $L_1, L_2$ ) and the other two the standard solution ( $N$ ) and a constant resistance device ( $R, R_k, r$ ). By altering the distance between the electrodes ( $e_1, e_2$ ) in the vessel  $N$ , which contains the standard solution, the resistance in the circuit is altered and is to be balanced by the constant resistance; the two lamps only then equally illuminate both sides of the field of vision when equilibrium exists in the system. Then the conductivity (or the ash contents of organic matter as sucrose) are directly read from a scale calibrated by means of a solution of known conductivity (or of known content in the respective mineral matter). The manipulation is simple and rapid; the determination may be carried out at  $20^\circ \text{C}$  or any temperature in the neighbour-

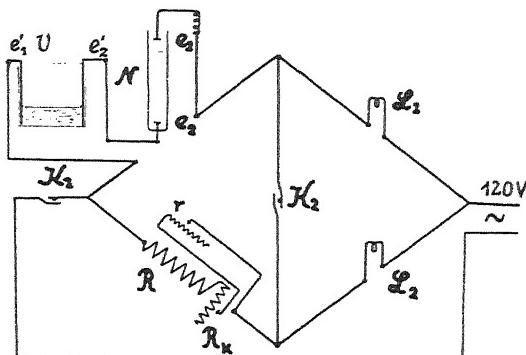


Fig. 1.

Scheme for direct measurement of change of electrical conductivity of electrolytes due to immersed solids.

hood of  $20^\circ$  for the temperature control is made mechanically with a correcting resistance  $-r$ . The conductivity cell ( $V$ ) for the measured system is used in the way shown in Fig. 1. When equilibrium is reached in the whole circuit, the resistance of the conductivity cell ( $R_x$ ) plus the known resistance of the measuring vessel  $N$  ( $R_m$ ) is equal to the known constant resistance ( $R_o$ ). From this relation the resistance of the system under examination is calculated.  $R_x = R_o - R_m$ ,  $R_m$  being directly read on the scale without recalculating, which is necessary when using Kohlrausch's classic method.

Tab. 1.

## The electrical resistance of electrolytes including solid matter.

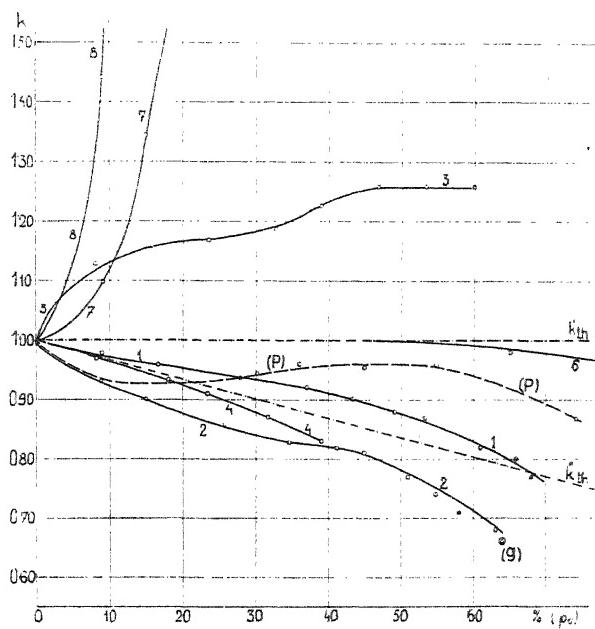


Fig. 2.

Correction factors (*k*) of electrical conductivity of electrolytes including solid matter.

Experimental results are computed in Tab. 1, and in the diagram Fig. 2. The influence of increasing amounts of thoroughly washed sand upon the resistance of the 0.02 n. *KCl* solution was studied in the first two series of experiments. The percentage volume of the solid changes from 0 to 67.9 and 61.5 respectively. The directly measured resistance (Tab. 1, column 6) means the resistance of the system, without being affected by the "dilution" produced by the solid. The differences obtained from the ratio of the observed resistances to the resistance of pure electrolyte (Tab. 1, col. 7), are thus directly and more precisely determined than in the method with the conductivity vessel at constant capacity. The values indicate the effect of increasing surface due to the increasing amount of solid matter, diminished by the retarding influences of solid particles, which oppose the passage of current. The functions of both these factors are shown by the curves 1 and 2 in Fig. 2. The size and form of the grain has a pronounced influence, demonstrated by the increasing resistance in the case of larger grains of sand (curve 2). This is due to the smaller interface and larger screening effect,

offered to the electric current by large particles. The two factors work oppositely. When using solid substance finely divided as in the case of crystallised and thoroughly washed calcium carbonate in the same electrolyte (0·02 n. *KCl*), the correction factor surpasses the value of 1, that means, the resistance diminishes with the increasing amount of the solid. This phenomenon is changed in the presence of sucrose, which produces a gradual increase of the resistance, i. e. the correction factor is smaller than 1. It is difficult to decide, whether this is due to a change in the adsorption or to an alteration of the screening effect of the particles in the viscous medium of sucrose solution.

The developed surface of diatomite (infusorial earth) settles its screening effect and therefore the addition of diatomite does not change the original resistance till it nearly forms a quite solid system, (series and curve 6), except of a slight increase of the resistance when as much as 50%—65% of the solid are present.

The addition of activated coal ("norit", washed with distilled water till the conductivity of the filtrate was negligible in comparison with the conductivity of the system investigated) effects such an increase of the interface solid — solution, that the resistance decreases rapidly from the beginning (series and curve 7). When a four times diluted electrolyte (0·005 n. *KCl*) is used, the effect is more pronounced, in accordance with the results of Bain, Peaker and King (l. c.) obtained with *KCl*-solution on glass surfaces.

#### Theoretical discussion.

The method described above allows a direct measure of the correction factor (*k*) in the equation for the conductivity, *C* (or resistance *R*) of the electrolyte including a determined volume (*p<sub>v</sub>*) of solid matter. The specific conductivity (*x*) and the specific resistance (*ρ*) are calculated from the equation:

$$x = \frac{1}{\rho} = \frac{100 - p_v}{100} \cdot k \cdot x_0,$$

when the zero index refers to the conductivity of the original solution without an addition of solid. According to the experimental method given above we have

$$C = k \cdot C_0 \quad \text{or} \quad R = 1/k \cdot R_0.$$

Thus the correcting factor *k* is measured and might be regarded as a function of the retarding effect due to the size and amount of

solid particles [ $f(p, d)$ ] and of the excess conductivity on increased interface [ $\varphi(p, P)$ ]. When neglecting the cataphoretic conductivity we can write:

$$k = 1 - f(p, d) + \varphi(p, P)$$

It must be borne in mind that the active interface, which is offered to the electric current is approximately only  $\frac{2}{3}$  of the total surface of the solid; e. g. that two of six planes of a cube are directed to the electrodes and vertically to the passing current; of course this relation does not hold exactly for the general state of the particles. The screening effect of the particles is increased by the solution adhering to the side of the particles, opposite to electrodes (comp. the present author's study in *Listy Cukrov.* 1928, 47, 9; *Z. Zuckerind. Czechoslov.* 1928, 53, 149).

Without entering into details we can write

$$k = 1 - \frac{p_v}{100} \left( m - \frac{5}{a} + \dots \right),$$

(where  $a$  is measured in microns), and compare the experimental results with the theory. The form of the curves (Fig. 2.) shows that the simple equation cannot hold exactly but that it holds practically for most of the measured values; it presents, moreover, the advantage of showing differences of the various influences. This is of considerable importance because it presents the possibility to obtain some information about the area of the surface of finely divided solids, hitherto unknown. Much of this we owe to Bain, Peaker and King (l. c.) who have shown the relation of the decrease of the electrolyte concentration with the relative increase in conductivity and have measured the absolute and relative value of the excess conductivity at a definite ratio of the volume of electrolyte to the area of the interface.

In the diagram Fig. 2. the curve  $k'_{th}$  represents the equation  $k = 1$ , which means that  $m = 5/a$ , or  $a = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ , if  $m = 0.2$  which result (for diatomite) is not absurd. The curve  $k''_{th}$  represents the equation

$$k = 1 - \frac{p_v}{100} \left( \frac{2}{3} - \frac{5}{\infty} \right), \quad \text{or practically} \quad k = 1 - \frac{p_v}{100} \left( \frac{2}{3} - \frac{5}{500} \right),$$

the value of  $a$  being that for the curve 2.

The curve  $P$  and the point  $G$  denote the values calculated from the measurements of J. Peller (*Listy Cukrov.* 1930, 49, 77) and that of Goethals (l. c.). The first represents the determination of the

effect of crystallized sucrose upon the conductivity of concentrated molasses and shows considerable irregularities.

The agreement between some calculated and experimental values is shown in Tab. 2.

Tab. 2.

Observed and calculated values of  $k$ .

$p_v$	$k_{\text{observed}}$	$k_{\text{calculated}}$	$p_v$	$k_{\text{observed}}$	$k_{\text{calculated}}$
	Series 1	$d \cdot 10^4 = a = 20$		Series 7	$a = 1$
	Nos 1-11	$m = 0.5$		Nos 41-48	$m = 0.5$
0	1	1	0	1	1
8.8	0.98	0.978	9.0	1.10	1.40
16.5	0.96	0.959	15.3	1.34	1.70
27.8	0.94	0.930	24.6	1.76	2.11
36.7	0.92	0.908	28.1	2.20	2.26
43.5	0.90	0.891	30.7	2.30	2.37
49.0	0.87	0.878	33.0	2.57	2.53
53.6	0.85	0.866	35.0	2.57	2.57
61.0	0.82	0.847			
65.8	0.80	0.837			
67.9	0.77	0.830			

The relatively small differences here encountered prove that the simple equation holds without the higher members, necessary for precise calculation. It must be borne in mind that the equation cannot hold generally in this simple form; yet it enables us to distinguish the two prevailing factors, which govern the conductivity of these complicated systems.

It might be, finally, mentioned that the present research and the method described have practical application to the study of activated coals, of soils etc.

Received Nov. 29 th. 1930.

Research Institute  
of the Czechoslovak Sugar Industry.  
Prague.

## Summary.

A method and an apparatus for measuring interfacial electrical conductivity of the system 'electrolyte — solid powder' are described. The experimental results thus obtained and those of bibliography are discussed.

## NOUVELLE MODIFICATION DE L'APPAREIL LE CHATELIER-BRONIEWSKI

par A. REGNER.

Lors des mesures physico-chimiques on a souvent à déterminer d'une façon continue la variation d'une grandeur en fonction d'une variable. Ce sont par exemple la variation de la température en fonction du temps lors du refroidissement ou du réchauffement lents, la variation de la dilatation, de la conductibilité électrique, de la force thermo-électrique, de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, qui présentent toutes un intérêt particulier pour l'étude des métaux et des alliages.

La mesure réelle de ces grandeurs ne se laisse effectuer que dans des intervalles définis de temps ou de température. Les valeurs lues sont alors portées sur un graphique traduisant la fonction étudiée sous forme d'une courbe. On conçoit que sur une telle courbe, abstraction faite des erreurs d'observation personnelles, puissent éventuellement échapper à l'observation les détails relatifs aux moments intermédiaires entre deux lectures. Cet inconvénient disparaît lorsqu'on se sert d'appareils automatiques enregistrant les valeurs momentannées des variables d'une manière fidèle et continue.

A l'Institut de métallurgie et de métallographie de notre École je disposais d'un appareil système Le Chatelier-Broniewski (voir la *Revue de métallurgie I, 134, 1904*) construit par Pellin à Paris.

En voici le principe (voir la fig. 1.): Les rayons lumineux de la lampe *L* sont parallélisés, après leur passage par le diaphragme *C*, au moyen du collimateur *K* réglé pour l'infini. Ils sont ensuite successivement réfléchis par les miroirs de deux galvanomètres dont le premier leur donne une déviation verticale (au moyen d'un

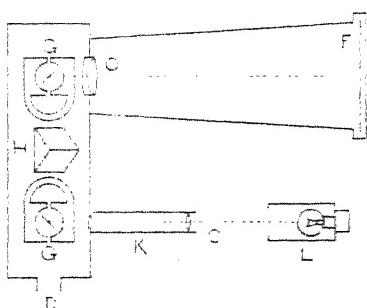


Fig. 1.

prisme déviateur), le second une déviation horizontale. Le premier galvanomètre se laisse remplacer par un dispositif dilatométrique ou un mécanisme d'horlogerie muni d'un petit miroir servant à enregistrer les courbes température-temps. De là, les rayons passent par l'objectif *O* et viennent se concentrer sur la plaque photographique en un point lumineux.

Dans la suite, je rends compte de l'expérience que j'ai acquise en opérant avec l'appareil Le Chatelier-Broniewski, et je propose d'y apporter quelques modifications pour obtenir une sensibilité plus grande et un maniement plus facile.

1. L'imperfection du système optique avait pour suite que la trace lumineuse s'éteignait vers les bords de la plaque et que, au lieu d'être rectiligne, quand on lui avait imprimé une marche verticale, elle décrivait des arcs. Ce défaut a été découvert dans le prisme renversant qui *faisait écran* aux rayons marginaux. Sa position ne se laissait changer que dans une seule direction, très peu d'ailleurs, ce qui ne suffisait pas pour éliminer le défaut en question. C'est pourquoi l'ajustage du prisme a été remplacé par un dispositif nouveau permettant de donner au prisme un libre jeu dans tous les sens et de le régler de manière à ne pas entraver les rayons marginaux. Le second défaut de l'appareil était l'insuffisance de la correction d'aplanétisme de l'objectif. L'appareil nécessiterait un anastigmate bien corrigé, assez coûteux, il est vrai, étant donné que le diamètre de l'objectif est de 8 cm. En tournant les deux galvanomètres de 180°, on rapprocherait naturellement leurs miroirs, ce qui permettrait de se servir d'un prisme et d'un objectif bien petits l'un et l'autre, dont on pourrait, en revanche, rehausser la qualité. Le défaut cité de

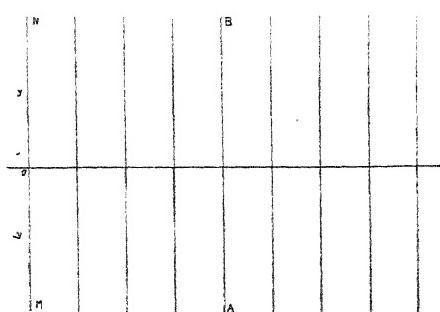


Fig. 2.

l'objectif n'étant pas négligeable, j'ai opéré le calibrage thermique de l'appareil en introduisant des corrections que j'ai déduites du système de verticales tangentes aux arcs tracés par le rayon lumineux au moyen du galvanomètre  $G_1$  (voir la fig. 2). La courbure des arcs s'accroît avec leur distance de la ligne centrale  $AB$ . La même tension qui, reliée au galvanomètre  $G_2$ , a déterminé

au centre de la plaque ( $y = 0$ ) une déviation  $ab$ , détermine à la hauteur  $y = y_1$  une déviation  $a'b'$  ( $a'b' \subset ab$ ). La différence  $ab - a'b'$

représente alors la correction pour une distance  $y_1$  du centre de la plaque.\*)

Le zéro du galvanomètre  $G_2$  pendant la détermination étant constamment à  $MN$ , on peut mesurer toutes les déviations à partir de la tangente de l'arc  $MN$  en négligeant les corrections relatives à la partie gauche de l'axe  $AB$ . Au point  $b'$  situé à droite de  $AB$  appartient alors la correction positive  $(b - b')_{y_1}$  (l'indice  $y_1$  signifie la distance respective du centre de la plaque), au point  $a'$  du côté opposé la correction négative  $(a - a')_{y_1}$ .

2. En employant l'appareil pour des études dilatométriques j'ai joint à l'endroit  $D$  le dilatomètre proprement dit. L'échantillon examiné, long de 5 à 10 cm, est placé dans un tube de quartz maintenu au moyen de deux supports en nickel. A l'échantillon s'applique, à l'aide d'un ressort, une baguette en quartz qui transmet la dilatation de l'échantillon à un petit miroir  $Z$  en faisant varier son inclinaison.

Voici la marche des rayons: Les rayons partant du collimateur sont réfléchis sur le miroir du dilatomètre par le miroir d'un mécanisme d'horlogerie intercalé dans le dispositif à la place du galvanomètre  $G_1$  (toutefois, le mécanisme reste en repos). D'ici, les rayons tombent sur le miroir du galvanomètre  $G_2$  et sont réfléchis sur l'objectif. Pendant ce temps, le prisme renversant se trouve en dehors de l'appareil. Les bornes du galvanomètre  $G_2$  sont reliées à une pile thermoélectrique placée dans le four où s'opère le chauffage du dilatomètre. On peut enregistrer ainsi les courbes dilatation-température.

Le défaut de ce dispositif consiste dans la longueur excessive de l'échantillon et la multiplication insuffisante de la dilatation (77 fois la longueur initiale). Avec un échantillon ayant 10 cm de longueur il est impossible d'obtenir une répartition uniforme de la chaleur; lorsque la longueur de l'échantillon est réduite à 5 cm, l'allongement ne fait que la moitié, de sorte que l'on perd ce qu'on avait gagné du fait de la répartition plus uniforme de la chaleur. Dans ces conditions, le coefficient de dilatation ne se laisse pas mesurer du tout, et la détermination des points critiques est inexacte elle aussi, car on ne saurait supposer que la température du four mesurée au moyen de la pile thermoélectrique est identique à celle de l'échantillon, notamment dans le cas où celui-ci subit une transformation dégageant ou absorbant de la chaleur.

---

\*) A la température de 1000° l'erreur au bord de la plaque atteint 18° environ, c'est-à-dire une valeur qu'on ne saurait nullement négliger.

3. Les galvanomètres, notamment  $G_1$ , ne satisfaisaient pas à cause de leur peu de sensibilité, leur résistance inférieure trop faible et leur amortissement peu considérable. Leurs bobines étaient inutilement lourdes (36 gr!) et, par suite, suspendues à des fils trop forts, ce qui rabaissait naturellement leur sensibilité. C'est pourquoi j'ai fait faire des bobines nouvelles, légères, avec un fil de suspension très fin, de longueur réduite de 40%. J'ai de même reconstruit l'arrêt qui, dans l'appareil original, déterminait inévitablement la rupture du fil de suspension toutes les fois que ce dernier n'avait pas été relâché préalablement. Après les améliorations que j'y ai apporté, le galvanomètre  $G_1$  présente une résistance interne de 105 Ohms et une sensibilité de  $7 \cdot 3 \cdot 10^{-6} V$  (distance de l'échelle = 750 mm), le galvanomètre  $G_2$  a une résistance de 443 Ohms et une sensibilité de  $2 \cdot 9 \cdot 10^{-5} V$ . Pour déterminer la juste position des bobines des galvanomètres, l'appareil a été muni d'un niveau à croix. Dans le galvanomètre  $G_2$  j'ai supprimé le miroir auxiliaire qui avait été fixé au-dessus du miroir principal et qui, en réfléchissant le rayon lumineux sur une échelle spéciale, permettait de lire la température. L'adjonction du galvanomètre à aiguille a, en effet, rendu superflu ce dispositif qui augmentait le poids de la bobine d'une manière considérable.

Les résistances intercalées du galvanomètre  $G_2$ , fixées au-dessous de la plaque de support de l'appareil, étaient construites de manière telle que la déviation allant jusqu'à l'autre bout de la plaque corresponde à  $800^\circ$  ou  $1200^\circ$ . Il n'y avait pas de résistance permettant d'utiliser toute la plaque pour l'intervalle  $0$ — $1000^\circ$ , important pour la détermination des points critiques des aciers. J'ai supprimé ces résistances et je les ai remplacées par une résistance graduée placée en dehors de l'appareil.

4. Le mécanisme d'horlogerie servant à enregistrer les courbes température-temps et les coordonnées de température était introduit dans l'appareil après l'écartement du galvanomètre  $G_1$ . Ce déplacement trop fréquent n'était évidemment pas sans nuire au zéro des galvanomètres; outre cela, le zéro du galvanomètre  $G_2$  variait selon qu'on avait introduit dans l'appareil le galvanomètre  $G_1$  ou le mécanisme d'horlogerie. Pour cette raison, j'ai construit un dispositif permettant que le galvanomètre  $G_1$  fasse également fonction du mécanisme d'horlogerie. Voici le principe de ce dispositif (fig. 3): Du fil de résistance  $ab$  on peut dériver au moyen du cavalier  $J$  un potentiel quelconque de  $O$  à  $e$ . Si le cavalier est mis en un mouvement uniforme dans la direction du potentiel croissant, et que à l'endroit  $aJ$  soit branché le galvanomètre  $G_1$ , le miroir du galvanomètre tourne uniformément. On peut

faire varier la vitesse de ce mouvement en faisant varier la vitesse du cavalier ou en branchant aux bouts *ab* des potentiels de grandeur différente; la vitesse du cavalier restant égale, le rayon parcourra, en effet, son chemin sur le haut de la plaque d'autant plus rapidement que le potentiel *ab* sera plus grand. Comme fil *ab*, j'ai employé un tambour Kohlrausch mû par un électromoteur. La vitesse du tambour se laisse régler par la boîte de vitesses et le frein du moteur. On peut faire varier la valeur du potentiel sur *ab* au moyen d'un rhéostat, également mis en circuit de façon potentiométrique. Le fait que le galvanomètre  $G_1$  est solidaire de l'appareil exclut évidemment l'application du dispositif dilatométrique qui comporte d'ailleurs plus d'une erreur (voir plus haut).

5. Perfectionnement de la méthode Saladin-Austen. — Les échantillons d'essai ont ordinairement la forme de petits prismes longs de 40 mm, larges de 25 mm, avec un trou allant jusqu'au centre, ou encore celle de petits cylindres coupés longitudinalement, avec des échancrures permettant d'introduire les bouts soudés des piles thermoélectriques. La longueur d'un tel cylindre est ordinairement de 25 mm, le diamètre est de 15 mm. Ces formes soulèvent l'objection que, par suite de leur irrégularité, la réception et le rayonnement de la chaleur du four ne se font pas d'une manière suffisamment uniforme, et que, d'autre part, le fixage des échantillons est assez pénible. Ces inconvénients m'ont amené à choisir pour mes échantillons la forme d'une sphère de 11 mm de diamètre. Ils sont munis d'une petite manchette au moyen de laquelle ils se laissent engainer sur un petit tube de quartz par lequel passe la pile thermoélectrique allant jusqu'au centre de la boulette. Les tubes de quartz sont disposés dans le support de manière telle que les boulettes se trouvent au centre du four électrique à tube. Dans la méthode Saladin-Austen on emploie deux piles thermoélectriques: l'une différentielle qui, à l'aide d'un galvanomètre ( $G_1$ ) marque la différence de température des deux échantillons, l'autre simple qui, au moyen du galvanomètre  $G_2$ , enregistre la température de l'échantillon d'essai. Je les ai remplacées par une seule pile thermoélectrique différentielle faisant fonction de l'une et de l'autre. Le schéma de la mise en circuit est donné dans la fig. 4.

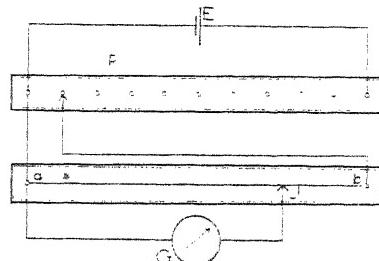


Fig. 3.

Les bouts soudés des deux branches de la pile thermoélectrique sont figurés par des piles de forces électromotrices  $E_1$  et  $E_2$  variant avec la température.

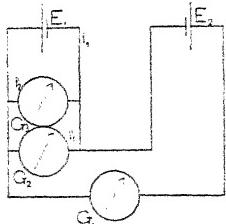


Fig. 4.

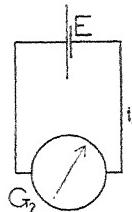


Fig. 4 a.

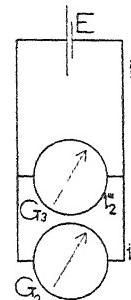


Fig. 4 b.

Si l'on désigne par

$G_1$  la résistance du galvanomètre différentiel à miroir

$G_2$  la résistance du galvanomètre thermométrique à miroir

$G_3$  la résistance du galvanomètre thermométrique à aiguille

$\varrho$  la résistance interne de chaque pile thermoélectrique (c'est-à-dire la résistance du platine, qui varie elle aussi avec la température),  
 $i_1, i_1', i_2, i_2'$  les intensités dans les diverses branches,

on a suivant la loi de Kirchhoff de la dérivation du courant:

$$\begin{aligned} i_1 + i_2 &= i_1' + i_2' \\ E_1 - E_2 &= i_1 \varrho - i_2 \varrho - i_2 G_1 \\ i_1' G_2 &= i_2' G_3 \\ E_1 &= i_1 \varrho + i_1' G_2 \\ E_1 &= i_1 \varrho + i_2' G_3 \\ E_2 &= i_2 \varrho + i_2' G_3 + i_2 G_1 \\ E_2 &= i_2 \varrho + i_1' G_2 + i_2 G_1 \end{aligned}$$

Les deux bouts soudés des piles thermoélectriques ayant sensiblement la même température (sauf dans les moments des effets thermiques de l'échantillon étudié), on peut mettre  $E_1 = E_2$ . On a alors pour l'intensité circulant dans le galvanomètre thermométrique l'équation

$$i_1' = \frac{E G_3 (2 \varrho + G_1)}{G_3 \varrho (\varrho + G_1) + G_2 [\varrho (\varrho + G_1 + 2 G_3) + G_1 G_3]}$$

et pour la tension aux bornes

$$e_1' = i_1' G_2$$

La déviation du galvanomètre sera proportionnelle à cette expression.

Pour la mise en circuit fig. 4a on a les relations suivantes :

$$E = (\varrho + G_2) i_1''$$

$$e_1'' = i_1'' G_2$$

$$e_1'' = \frac{E}{\varrho + G_2} G_2$$

pour la mise en circuit fig. 4b les relations :

$$E = \left( \varrho + \frac{G_2 G_3}{G_2 + G_3} \right) i$$

$$G_2 i_1''' = G_3 i_2'''$$

$$i = i_1''' + i_2'''$$

d'où

$$i_1''' = \frac{E G_3}{\varrho(G_2 + G_3) + G_2 G_3}$$

$$e_1''' = \frac{E G_2 G_3}{\varrho(G_2 + G_3) + G_2 G_3}$$

En portant dans ces formules les valeurs connues ( $G_1 = 100$ ,  $G_2 = 800$ ,  $G_3 = 750$ ,  $\varrho = 1$ ) on trouve que le potentiel au galvanomètre  $G_2$  sera pour

- a)  $e = 0.99744 E$  (schéma 4)
- b)  $e = 0.99874 E$  (schéma 4a)
- c)  $e = 0.99741 E$  (schéma 4b).

En supposant (de manière approximative) que la force thermoelectromotrice de la pile Le Chatelier ( $Pt - Pt Rh$ ) à  $1000^\circ$  soit égale à  $10 mV$  et que sa variation avec la température soit une fonction linéaire, le galvanomètre indiquerait pour

- a)  $997.44^\circ$
- b)  $998.74^\circ$
- c)  $997.41^\circ$

Il est évident que pour la nouvelle mise en circuit (a, schéma 4) et celle du schéma 4b (c) l'écart est pratiquement nul. Il est plus sensible pour le cas b (schéma 4a) mais se laisse éliminer si le galvanomètre  $G_3$  est relié au système d'une manière permanente, ce qui est d'ailleurs également nécessaire pour la lecture de la température lors de l'étalonnage de l'appareil et lors des mesures proprement dites.

Pour que la courbe obtenue permette une lecture facile de la température, on porte sur le même papier (ou la même plaque) un réseau de coordonnées de température. Sur les galvanomètres on branche

les deux branches du pyromètre différentiel; au galvanomètre  $G_2$  on communique, au moyen d'une tension auxiliaire, une déviation correspondant exactement à 100, 200, etc. jusqu'à 1000°, on relie le gal-

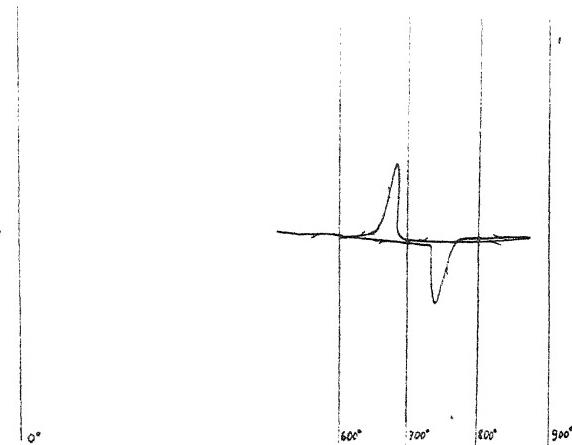


Fig. 5.

vanomètre  $G_1$  au dispositif décrit sous 4 et on le met toujours en mouvement de façon telle que le rayon traverse toute la largeur de la plaque. La figure 5 donne la courbe Saladin-Austin telle qu'on l'obtient en employant l'appareil perfectionné.

*Institut de Métallurgie et de Métallographie  
à l'École Polytechnique tchèque de Prague  
(Tchécoslovaquie).*

#### Résumé.

L'appareil enregistreur Le Chatelier-Broniewski a été perfectionné dans les points suivants: Son optique a été corrigée, ses galvanomètres ont été reconstruits. Ce perfectionnement lui a conféré une sensibilité plus grande, ce qui a permis de réduire considérablement les dimensions des échantillons d'essai. Le mécanisme d'horlogerie a été remplacé par un mécanisme électrique imprimant un mouvement rotatoire à l'un des galvanomètres et permettant de tracer sur les courbes les coordonnées de température. La mise en circuit des pyromètres a été modifiée de manière telle qu'un seul pyromètre (différentiel) suffit même pour la lecture de la température, et qui se fait sur le galvanomètre adapté au dit pyromètre. Le dispositif dilatométrique, reconnu trop inexact, a été écarté.

## A CONTRIBUTION TO THE STUDY OF ELECTRO-OSMOSIS AND ELECTROLYTIC TRANSFERENCE IN AQUEOUS SOLUTIONS

by J. VELÍŠEK and A. VAŠIČEK.

The so-called electrolytic transference of water, due to hydration of ions, is closely connected with electro-osmotic phenomena, when membranes are used in the experiments; here the rôle of the electro-osmosis becomes prominent with dilution. Thus when measuring the electrolytic transference of water with an apparatus provided with a membrane, it is always necessary to take into consideration, which part of the whole transference is due to electrolysis and which to electro-osmosis. All experiments with membranes show that electro-osmosis falls rapidly off with increasing concentration and that its effect vanishes entirely at a definite concentration, the transference being then, and the more at still higher concentrations, purely electrolytic. It is thus important for the estimation of the electrolytic transference to know this limiting concentration, at which the influence of electro-osmosis disappears. This concentration depends partly on the electrolyte, partly on the membrane used. Already from Remy's measurements<sup>1)</sup> made with different membranes and electrolytes it is apparent, that with some membranes (clay, flowers of sulphur, Zsigmondy's membrane) the transference increases rapidly with increasing dilution, whereas other membranes show generally little electro-osmotic transference; the values are as a rule expressed for 1 F of electricity. To the last group belong membranes of animal charcoal, gelatine and parchment paper, which is used very often because of its small electro-osmotic effect.

Two methods are chiefly applied for the study of the phenomena of electrolytic transference and electro-osmosis and for separating both effects; one of them chemical, the other physical.

The chemical method was put forward by Baborovský and worked further out by his pupils Velíšek<sup>2)</sup> and Wagner.<sup>3)</sup> In applying it two U-vessels are used, separated by a membrane of parchment paper. The transport of the solution is estimated from the

increase or decrease in weight of that part of the apparatus which is closed by the membrane and from the amount of electricity passed through the electrolyte and measured by means of a silver voltmeter. The amount of water and of the electrolyte gained or lost can be determined by precise chemical analysis. It is possible to use this method also in experiments without a membrane and to estimate thus the effect of electro-osmosis. The method, which was used by Velíšek<sup>2)</sup> in experiments on solutions of chlorides of the alkali metals and by Wagner<sup>3)</sup> in those on hydrogen chloride solutions, is rather difficult and tiresome. However, the measurements can be on the whole, fairly well reproduced, and are in good agreement with the values obtained by other investigators.

The measurements made in this manner by Velíšek partly with, partly without a membrane are important for the study of the influence of membranes on the electrolytic transport, since they show convincingly, at what concentration the effect of a membrane becomes apparent i. e. that electro-osmosis occurs. The results indicate, that with parchment paper this effect is first apparent in solutions of potassium and lithium chloride at about 0·5 normal concentration, in solutions of sodium chloride at a somewhat greater concentration. Thus in more concentrated solutions the parchment paper membrane may be used without having any disturbing effect on the electrolytic transport studied.

The physical method of Remy and Hepburn estimates the transference from changes of volume either by observing the menisci in two capillaries, one of which closes the anode, the other the cathode part of the apparatus — which parts are separated by a membrane —, or a capillary tube connects directly both parts of the apparatus and the transference is measured by observing a moving bubble within the capillary. The first modification of the method was used by Remy,<sup>1)</sup> the other one by Hepburn<sup>4)</sup> and by Fairbrother and Mastin.<sup>5)</sup> The differentiation of electro-osmosis from the electrolytic transport is effected by dividing the current into two parts, as the electro-osmotic transference in solution is always connected with an increase of the voltaic current as given by Ohm's law.

If  $E$  denotes the membrane potential,  $I$  the measured current and  $\lambda$  the conductance of the solution in the membrane, then — supposing that the effect of electro-osmosis is negligible — it follows from Ohm's law

$$E = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{1}{q} I, \quad (1)$$

where  $\frac{1}{q}$  is a constant depending only on the membrane. In solutions, where electro-osmosis already occurs, the measured current is greater than that calculated from equation (1), because a surface current (displacement current) is added to the voltaic current. Denoting the voltaic current by  $i_q$  and the surface current by  $i_w$ , we have

$$E = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{1}{q} i_q \quad (2)$$

and knowing the total measured current,  $I$ , we may determine the surface current from the relation

$$I = i_q + i_w.$$

Thus a physical method is given for differentiating both currents from each other. For, if  $i_q = I$ , then  $i_w = 0$ , the effect of electro-osmosis vanishes and only the electrolytic transport remains to be considered.

Also the method of adding a non-electrolyte deserves to be mentioned, which was proposed by Nernst and worked out especially by G. Buchböck<sup>6)</sup> and E. Washburn.<sup>7)</sup> As no membrane is used, the electrolytic transport is not complicated by electro-osmosis, but difficulties of another kind arise here.

In this laboratory measurements were made by the physical method with solutions of potassium chloride using a kaolin membrane which shows typical electro-osmosis. The results of this work were published elsewhere.<sup>8)</sup> To appreciate both methods, the chemical of Babrovský and the physical of Remy and Hepburn, we think it worth of mentioning that with a kaolin membrane the electro-osmosis appears negligible already at a concentration of about 0·25 normal, as may be seen from the tables (l. c.). Comparing the transference found in using the kaolin membrane (recalculated for 1 F) with the values measured by Velišek<sup>2)</sup> with the same solution of potassium chloride, with and without a membrane of parchment paper, we must conclude, that the effect of electro-osmosis becomes apparent already at higher concentrations. However, in this comparison we must be careful, because in our instance the changes concern volume (physical method), whereas in Velišek's measurements they concern weight (chemical method) and the volume changes must be deduced from them. The reason, why we can ascertain the effect of electro-osmosis by the method of dividing the current only in more diluted solutions, is this: When calculating the vol-

taic current,  $i_q$ , we must know the conductance,  $\lambda$ , of the solution in the membrane. This conductance must be determined separately by means of auxiliary electrodes in the immediate neighbourhood of the membrane; now the determination of the resistance capacity in the apparatus is affected by an error of about 1% and thus the conductances, as well as the voltaic current,  $i_q$ , cannot be calculated with a greater precision. As long as the surface current amounts only to 1% of the whole current, we cannot estimate it, because its value is of the same order as the experimental error. The transference is far more sensitive to the influence of electro-osmosis, and therefore we can detect its existence from the transference at greater concentrations than by means of dividing the current.

Comparing both methods we may conclude, that the physical method is quicker and plainer, but not so accurate as the chemical one. A drawback of the physical method is, that it does not allow to determine, how much of the total transference is due to the electrolyte and how much to the water, which is possible by the chemical method.

Hepburn<sup>4)</sup> investigated copper sulphate solutions with a membrane of powdered glass. His results show, that already in 0·005 normal and more concentrated solutions the influence of electro-osmosis cannot be detected by the method of dividing the current.

A control of the chemical method by measurements made by the physical method using a membrane of parchment paper had little success as yet, as it is necessary to use small currents, which became evident in preliminary experiments. Thus the transport is small and the movement of the bubble slow, which causes a considerable inaccuracy of the measurement. The division of the current into two parts, which we intend to make also for a membrane of parchment paper, would involve no experimental difficulties. It seems, however, that the physical method is not so adaptable in this instance as the chemical one, which has at its disposal a very sensitive instrument — the analytical balance — to measure the transport. This study is now under investigation and its results will be published later on.

*Received Dec. 20th, 1930.*

*Physical Laboratory of the Chemical Department, Faculty of Chemico-technological Engineering of the Česká vysoká škola technická, Brno.*

### Literature.

- 1) H. Remy: *Z. Elektrochem.* 1923, 29, 365.
  - 2) J. Velišek: The electrolytic water transport in the solutions of alkali-chlorides, *Sborník čes. vys. šk. techn. v Brně*, 1926, I, No. 1.
  - 3) A. Wagner: The electrolytic water transport in hydrogen chloride solutions. *Ibid.* 1926, I, No. 3.
  - 4) H. C. Hepburn: *Proc. Phys. Soc.* 1927, 39, 99.
  - 5) F. Fairbrother and H. Mastin: *J. Chem. Soc.* 1924, 125, 2319.
  - 6) G. Buchböck: *Z. physikal. Chem.* 1906, 55, 563.
  - 7) E. Washburn: *Technology Quarterly* 1908, 21, 288, *J. Amer. Chem. Soc.* 1909, 31, 322, *Z. physikal. Chem.* 1909, 66, 513.  
E. Washburn and Millard: *J. Amer. Chem. Soc.* 1915, 37, 694.
  - 8) J. Velišek and A. Vašíček: The electro-osmosis on a kaolin diaphragm. *Sborník čes. vys. šk. techn. v Brně* 1930, V, No. 19.
-

## ÉTUDES MERCURIMÉTRIQUES

par O. TOMÍČEK et O. PROČKE.

En 1915, E. Votoček trouva dans le nitroprussiate de sodium  $[Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O]$  un excellent indicateur permettant d'employer les sels mercuriques fortement dissociés (notamment l'azotate mercurique) au titrage de l'ion chlore, de l'ion brome et de manière indirecte encore des ions cyanogène et nitroprussique. Dans une série de travaux<sup>1)</sup> il a élaboré toutes ces méthodes de titrage au moyen de nitroprussiate de sodium comme indicateur.

L'ion iodé, donnant avec l'azotate mercurique des sels complexes qui, par suite de leur peu de solubilité, précipitent dans la solution, ne se laisse évidemment point doser par le titrage en question.

L'utilisation de l'ion nitroprussique est basé sur sa propriété de former avec l'ion mercurique le nitroprussiate mercurique très peu soluble dans l'eau et dans les acides, et dont le produit de solubilité est évidemment plus grand que les constantes de dissociation des halogénures de mercure. Si donc une solution aqueuse renfermant les ions chlore et nitroprussique est mis en présence d'azotate mercurique, il se produit d'abord l'halogénure mercurique faiblement dissocié, et seulement après l'achèvement de cette combinaison il se forme, par un certain excès d'azotate mercurique, un trouble ou un précipité de nitroprussiate mercurique.

En ce qui concerne la solubilité du nitroprussiate mercurique, la littérature ne fournit aucune indication. Sa valeur approximative se laisse calculer en partant des observations dues à E. Votoček (l. c.) et J. M. Kolthoff et A. Bak.<sup>2)</sup> D'après ces auteurs, une solution aqueuse de nitroprussiate de sodium renfermant 5 *mgr* par litre (soit  $1.68 \cdot 10^{-10}$  mols par litre) donne à la température du laboratoire un trouble juste perceptible, si à 100 *cc.* de liqueur on ajoute 0.05 *cc.* d'azotate mercurique *N/10*, c'est-à-dire à la concentration  $2.5 \cdot 10^{-10}$  molaire de ce sel par litre. Ces valeurs qui ont d'ailleurs été confirmées par nos propres expériences exécutées de manière différente (voir plus bas), permettent de conclure que la solubilité molaire dans

l'eau du nitroprussiate mercurique (calculée pour le sel anhydre) ne saurait dépasser  $2 \cdot 10^{-2}$ . Le degré de dissociation du nitroprussiate mercurique est lui aussi inconnu. On peut toutefois admettre qu'il est assez élevé. En supposant cela on peut conclure que le produit de solubilité du nitroprussiate mercurique est inférieur à  $10^{-2}$ .

Lorsque le liquide réactionnel contient encore des halogénures mercuriques très peu dissociés (par exemple  $HgCl_2$  ou  $HgBr_2$ ), l'augmentation de la solubilité se laisse aisément expliquer. Une certaine partie des ions  $Hg^{II}$  ajoutés en excès passe en effet, sous l'action des halogénures mercuriques, à l'état de complexe, et le produit de solubilité n'est atteint que plus tard. Cela a évidemment pour suite que le trouble indiquant la fin du titrage visuel subit un retard, ainsi que cela a été observé par les auteurs cités plus haut (l. c.). Ces auteurs ont également établi quel est l'excès d'azotate mercurique à ajouter, en présence de chlorure, bromure ou cyanure mercurique, pour qu'il se produise le premier trouble. Leurs essais ont eu pour résultat l'introduction de corrections qui dépendent de la quantité de l'halogénure mercurique présent et du volume total du liquide résultant lors du titrage. Ces corrections figurent sous forme de tableaux dans le livre de Kolthoff.<sup>3)</sup>

L'analyse mathématique des réactions qui ont lieu dans le titrage au nitroprussiate est fort difficile, d'une part, parce que nous ignorons presque tout du degré de dissociation de quelques-uns des corps en jeu, d'autre part, parce qu'on ne sait même pas exactement quels sont les complexes formés. Il est toutefois peu probable que les réactions qui sont à la base des titrages ci-dessus soient compliquées par des réactions secondaires au point de ne pas s'accomplir de manière quantitative. L'idée s'impose plutôt que la réaction proprement dite se passe de manière normale, et que ce n'est après le point d'équivalence qu'interviennent les phénomènes mentionnés, qui, décisifs pour le résultat du titrage visuel, n'influent nullement l'établissement de l'équivalence lorsqu'on opère par voie potentiométrique.

Le titrage potentiométrique des halogénures par l'azotate mercurieux au moyen de l'électrode de mercure indicatrice a été étudié par W. D. Treadwell et L. Weiss,<sup>4)</sup> plus tard par I. M. Kolthoff et E. J. A. Verzyl.<sup>5)</sup>

Ces auteurs ont constaté que la méthode permet de titrer exactement les chlorures et les bromures. Dans des conditions analogues, E. Müller et H. Aarflot<sup>6)</sup> ont titré les chlorures, les bromures et les iodures au moyen du perchlorate mercurique. Parmi les sels de mercure bivalent, seul le chlorure mercurique a été employé par I. M.

Kolthoff et E. J. A. Verzyl (l. c.) comme réactif permettant un dosage très exact des iodures même aux dilutions très fortes.

Il nous a paru intéressant d'étudier le titrage des ions halogène et autres au moyen de l'azotate mercurique d'une part pour éclaircir le mécanisme de la réaction principale, d'autre part, pour poursuivre les phénomènes qu'on observe lors du titrage visuel. Les remarques relatives aux faits observés par nous font l'objet de la présente communication.

### Partie expérimentale.

1. Les mesures ont été effectuées en employant une toile en platine recouverte électrolytiquement de mercure et faisant fonction d'électrode de mercure indicatrice. Les autres détails de la disposition sont ceux décrits dans une communication antérieure de l'un de nous.<sup>7)</sup>

La liqueur servant au titrage était constituée par une solution  $N\cdot0\cdot1$  d'azotate mercurique, préparée à partir de l'oxyde de mercure pur. On dissolvait approximativement le poids équivalent de cet oxyde (10·85 gr) dans de l'acide azotique pur exempt de chlorures, et l'on complétait la liqueur à 1 litre. L'acide azotique était sensiblement de normalité 0·4. Le titre de la liqueur était exactement établi, d'une part, par titrage direct au rhodanure d'ammonium rapporté au mercure purifié par distillation, d'autre part, au moyen de la méthode Denigès modifiée décrite dans ce journal par O. Pročke.<sup>8)</sup>

La solution  $N/10$  de chlorure de sodium a été préparée par dissolution du poids équivalent (5·8454 gr) de  $NaCl$  pur fondu et dilution au volume de 1 litre. — Les autres liqueurs (bromure, iodure, cyanure de potassium, rhodanure d'ammonium) ont été préparées de concentration approximativement  $N/10$ , et leurs titres ont été contrôlés potentiométriquement par une solution  $N/10$  d'azotate d'argent correspondant à la liqueur déjà mentionnée de  $NaCl$   $N/10$ . Une des solutions d'iodure a été préparée à partir d'un iode tout-à-fait exempt de brome. Pour obtenir la solution de nitroprussiate, 29·791 gr de sel pur dihydraté (»pro analysi«) ont été ramenés à 1 litre. Bien que cette solution fût, en flacon clos et à l'abri de la lumière, de conservation satisfaisante (d'un mois environ), elle a été renouvelée pour chaque série d'essai.

Les autres réactifs étaient de pureté habituelle, suffisante pour nos recherches. Les vases titrimétriques employés ont tous été jaugés avant l'emploi.

## 2. Essais relatifs à la solubilité du nitroprussiate . mercurique.

Ils ont été effectués de manière différente de celle employée par les auteurs antérieurs. En effet, au lieu d'ajouter par gouttes une solution assez concentrée ( $N/10$ ) d'azotate mercurique au liquide renfermant un excès de nitroprussiate, ce qui peut déterminer un état de sursaturation au voisinage de chaque goutte, nous avons opéré de la manière suivante: En ajoutant à une quantité convenable d'eau distillée des quantités différentes de l'un et l'autre réactif en solutions  $\frac{1}{1000}$  molaires, nous atteignions les concentrations indiquées plus bas, après quoi nous établissions la concentration et le temps nécessaire pour la production du trouble ou du précipité. Les essais en question se trouvent rassemblés dans le tableau I.

Tableau I.

Exp. No	$H_2O$	cc	$\frac{ml/1000}{Hg(NO_3)_2}$ cc	$\frac{m/1000}{Na_2Fe(CN)_3NO}$ cc	Concentration moléc.		Note
					$[Hg^+]$	$[Fe(CN)_3NO]^+$	
1.	8·25	1·0	0·75	$1 \times 10^{-4}$	$7·5 \times 10^{-5}$		Trouble microcristallin après 30 min. Plus tard précipité.
2.	7·25	2·0	0·75	$2 \times 10^{-4}$	$7·5 \times 10^{-5}$		
3.	7·50	2·0	0·50	$2 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-5}$		Après 30 min. trouble très faible; les cristaux adhèrent aux parois.
4.	7·75	2·0	0·25	$2 \times 10^{-4}$	$2·5 \times 10^{-5}$		Même trouble seulement après 60 min.
5.	8·75	1·0	0·25	$1 \times 10^{-4}$	$2·5 \times 10^{-5}$		Essai indécis.
6.	8·25	0·75	1·0	$7·5 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$		Trouble microcristallin après 30 min., plus tard précipité.
7.	7·25	0·75	2·0	$7·5 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-4}$		
8.	7·50	0·50	2·0	$5 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-4}$		Même trouble après 60 min. Plus tard précipité.
9.	7·75	0·25	2·0	$2·5 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-4}$		Essai indécis.
10.	8·75	0·25	1·0	$2·5 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$		Pas de trouble.

Il résulte de ces essais que la solubilité molaire du nitroprussiate mercurique est inférieure à  $5 \cdot 10^{-5}$ , ce qui n'est point en désaccord avec les résultats des auteurs cités plus haut, surtout si l'on tient compte du mode opératoire adopté ici.

Ajoutons qu'il a été impossible de déterminer la solubilité du sel de la manière habituelle, c'est-à-dire par agitation avec de l'eau, fil-

tration et dosage ultérieur du mercure et du fer (et par cela du nitroprussiate mercurique entré en solution) dans le liquide filtré. En effet, même lorsqu'on opère à la température ordinaire, on observe une décomposition sensible du nitroprussiate avec formation de cyanure de mercure. Le liquide renfermait régulièrement plus de mercure (sensiblement le double) que ne répondait au fer trouvé, et même la proportion de ce dernier dépassait celle qui pouvait répondre à la solubilité réelle du nitroprussiate mercurique. — Le nitroprussiate mercurique employé dans ces essais a été préparé soigneusement par mélange de solutions d'azotate mercurique et nitroprussiate de sodium en proportion théorique. Le précipité obtenu a été plusieurs fois lavé par décantation, puis essoré et séché à 20° dans le vide sur du chlorure de calcium.

### 3. Titrage potentiométrique au moyen de l'azotate mercurique.

Sauf indication contraire, les titrages ont été opérés de la façon suivante: A 20 cc. de la solution à titrer, dilués par 160 cc. d'eau, on versait, en agitant électriquement, la solution de  $Hg(NO_3)_2$  sensiblement N/10. La connexion conductrice avec l'électrode de calomel saturée a été réalisée par un siphon toujours fraîchement rempli d'une solution à 5% d'azotate d'ammonium.

La marche des titrages des ions  $Cl'$ ,  $Br'$ ,  $I'$  et  $(SCN)'$  est tout à fait normale. Dans les deux premiers cas, le liquide reste limpide pendant toute l'expérience. Lors du titrage de l'ion rhodanique il se sépare, ordinairement vers la fin de l'expérience, un précipité cristallin de rhodanure mercurique. Dans le cas de l'ion iodé, le liquide se trouble et sépare un précipité cristallin rouge mais qui ne gêne point le titrage. Dans tous les cas, les potentiels se stabilisent régulièrement et rapidement, le saut de potentiel, indiquant la fin de la réaction, apparaît exactement après l'introduction de la quantité équivalente d'azotate mercurique. Ce saut de potentiel est relativement petit pour les chlorures, plus grand pour les bromures et les rhodanures, le plus élevé pour les iodures, ce qui s'accorde avec le degré de complexité des produits formés. La présence de bromures dans les solutions d'iodures détermine un élargissement du maximum ou même l'apparition de deux maxima, par analogie avec les observations faites par l'un de nous lors du titrage à l'azotate d'argent des iodures du commerce. Le précipité rouge est pulvérulent, sans caractère colloïdal, et beaucoup moins volumineux que l'iodure d'argent, ce qui prouve

Tableau II.

Essai No	Solution $N/10$	$cc.$	$H_2O$ $cc.$	Consomma- tion de $Hg(NO_3)_2 N/10$ en $cc.$	Note
1.	$NaI$	20·0	160	19·98 20·00	—
2.	$NaCl$	40·0	120	39·96 40·02	—
3.	$NaCl$	20·0	130	19·98 20·04	+ 20 cc. $HNO_3$ , dil.
4.	$KBr$	20·0	160	20·05 19·95	—
5.	$KI$	20·0	160	19·97 20·00	—
6.	$KI$	40·0	120	39·95 39·97	—
7.	$NH_4CNS$	20·0	160	19·96 19·98	—
8.	$Na_2Fe(CN)_5NO$ , $2 H_2O$	20·0	160	20·02 20·05	—
9.	“	40·0	120	39·95 40·02	—
10.	“	20·0	130	20·02 19·96	+ 20 cc. $HNO_3$ , dil.
11.	$NaCl +$ $Na_2Fe(CN)_5NO$	a) 20·0 b) 20·0	120	a) 19·95 b) 19·98	—
12.	“	a) 20·0 b) 20·0	120	a) 20·05 b) 19·93	—

une fois de plus que l'extension du maximum dans les titrages des iodures, qui se produit même en opérant avec toutes les précautions, n'est point due à des phénomènes d'adsorption (l. c. <sup>7</sup>), mais à la présence de bromure.

Le titrage des iodures en présence de bromures et surtout de chlorures se laisse effectuer dans les mêmes conditions que le titrage de ces corps au moyen de l'azotate d'argent. De même on peut titrer les chlorures à côté des bromures, les chlorures à côté des rhodanures.

Le titrage des cyanures est gêné par leur réaction alcaline, car le potentiel de l'électrode à mercure est fortement influencé par la concentration en ions hydrogène et qui, au cours de l'expérience, varie entre des limites très larges. Outre cela, en milieu acide, l'agitation du liquide titré produit des pertes d'acide cyanhydrique. Pour obtenir un titrage ne présentant qu'un seul maximum [correspondant à la formation de  $Hg(CN)_2$ ], il faut, après un essai préalable, ajouter d'un seul coup la plus grande partie de l'azotate mercurique au liquide

## Exp. No 1.

20·0 cc. de  $\text{NaCl}$  N/10 + 160 cc.  
de  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\mu \text{cc. de}$ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ N/10	$\pi$	$\Delta \pi/1 \text{a}$
0	- 150	
19·0	420	
19·40	430	40
19·60	445	45
19·80	456	55
19·90	470	140
19·95	479	180
20·00	498	380
20·05	510	240
20·10	518	160
20·20	526	80
21·0	532	

Maximum : 19·98 cc. de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  N/10.

## Exp. No 8.

20·0 cc. de  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_3\text{NO}$ .  
2  $\text{H}_2\text{O}$  N/10 + 160 cc. de  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\mu \text{cc. de}$ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ N/10	$\pi$	$\Delta \pi/1 \text{a}$
0	+ 280	
15·0	376	
19·0	407	
19·50	410	
19·70	412	20
19·80	414	20
19·90	416	80
19·95	420	120
20·00	426	180
20·05	435	80
20·10	439	70
20·20	446	
21·0	480	

Maximum : 20·02 cc de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  N/10.

maintenu sensiblement acide, puis terminer le titrage par quelques dernières gouttes jusqu'à l'obtention du saut de potentiel. Le liquide reste limpide pendant toute la détermination, et le saut de potentiel répond par sa position et sa valeur à celui observé pour les bromures et les chlorures.

Nous avons, en outre, reconnu que l'ion nitroprussique se laisse lui aussi titrer de manière directe, soit seul, soit en présence des ions cités plus haut. Le saut de potentiel est relativement faible au point d'équivalence. Le liquide titré devient trouble par le nitroprusside mercurique colloïdal, et fait déposer un précipité rose brun amorphe.

Le tableau II p. 121 donne quelques-uns des nos nombreux titrages. Nous y avons joint les données numériques illustrant l'allure du titrage des chlorures, du nitroprussiate et de leur mélange, et faisant ressortir la position et la valeur des maxima observés.

On voit que dans les conditions indiquées ci-dessus, c'est-à-dire lorsque la concentration en acide azotique à la fin du titrage est environ N 0·04 et qu'on opère avec une électrode de calomel saturée,

Exp. No 12.

20° ec. de  $NaCl$  N/10 + 20° ec. de  $Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$  N/10  
 + 140 ec. de  $H_2O$ .

$\frac{d\pi}{d\alpha}$ de $Hg(NO_3)_2 N/10$	$\pi$ millivolts	$\frac{d\pi}{d\alpha}$	$\frac{d\pi}{d\alpha}$ de $Hg(NO_3)_2 N/10$	$\pi$ millivolts	$\frac{d\pi}{d\alpha}$
0	160		21·0	495	
19·0	420		30·0	500	
			35·0	502	
19·50	430	50	39·0	510	
19·70	440	60	39·50	514	
19·90	452	90	39·70	518	20
20·00	461	190	39·90	526	40
20·10	480	60	40·00	540	140
20·20	486	60	40·10	550	100
20·30	492	60	40·30	560	50
20·50	495		41·0	564	

Premier maximum (pour  $\text{NaCl}$ ): 20'05 cc. de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \text{N}/10$

Second : 39.98

$$Na_3Fe(CN)_5NO : \frac{19.93}{19.93} \rightarrow$$

le saut de potentiel varie entre + 440 et + 500 millivolts pour les chlorures, entre + 300 et + 500 millivolts pour les bromures, les rhodanures et les cyanures, entre + 100 et + 500 millivolts pour les iodures. Les titrages se laissent effectuer tout aussi bien en milieu plus fortement acidulé (le mieux par  $HNO_3$ ). Les potentiels sont ici un peu plus élevés.

Le dosage inverse, c'est-à-dire le titrage potentiométrique des ions  $Hg^{+}$  au moyen de l'électrode à mercure et l'un quelconque des sels mentionnés plus haut ne donne pas de résultats exacts, car il se complique par la réduction du sel mercurique en sel mercureux. Toutefois, ce danger n'entre pas en ligne de compte si l'on a soin d'agiter énergiquement le liquide titré avant qu'on atteigne le maximum. Ce maximum une fois atteint, la réduction éventuelle est évidemment sans influence.

4. Pour étudier par voie physico-chimique l'allure des titrages visuels, nous ajoutions au liquide titré renfermant le chlorure, le bromure, le rhodanure ou le cyanure, et présentant une acidité variable, des quantités connues de nitroprussiate de sodium correspondant au

concentrations recommandées par E. Votoček (l. c.). Dans tous les cas nous avons constaté que le maximum de la variation de potentiel coïncidait pratiquement avec le point d'équivalence du titrage. A partir de ce point c'est le nitroprussiate que l'on titre, sans toutefois obtenir immédiatement de trouble. Ce dernier n'apparaît qu'après l'addition de quelques gouttes ultérieures d'azotate mercurique. Le volume de ce petit excès nécessaire pour obtenir un trouble perceptible s'accorde pratiquement avec les observations des auteurs cités (l. c.).

Ainsi lorsqu'on titrait 20·0 cc. de chlorure de sodium N/10 et 160 cc. d'eau additionnés de 0·1 gr de nitroprussiate de sodium, ce dernier ajouté indifféremment au début du titrage ou après l'obtention du maximum, un trouble perceptible n'apparaissait qu'après addition d'un excès de 0·3 à 0·4 cc. d'azotate mercurique N/10. Toutes conditions égales d'ailleurs, cet excès s'évaluait à 0·2 cc. pour le cyanure, chez le bromure et le rhodanure il était le même que pour le chlorure. Dans tous les cas il a été possible de titrer la totalité du nitroprussiate présent, ce qui était mis en évidence par un nouveau maximum, faible mais net. L'allure d'une telle détermination est donnée approximativement par les chiffres de l'expérience 12.

Nos essais confirment donc complètement les suppositions émises plus haut sur la raison du retard qu'on observe dans le titrage visuel des anions en question.

En nous basant sur l'expérience acquise lors du titrage potentiométrique de l'ion nitroprussique par l'azotate mercurique, nous avons essayé d'appliquer au dit titrage l'azotate mercureux. Les résultats obtenus n'étaient toutefois pas satisfaisants, ni en milieu faiblement acide, ni en milieu fortement acidulé. Des essais ultérieurs avec d'autres métaux nous ont toutefois appris que l'azotate d'argent par ex. permet de titrer l'ion nitroprussique avec beaucoup de précision. Le saut de potentiel est ici plus prononcé que dans le titrage au moyen de l'azotate mercurique.

Nous nous réservons l'application de ces observations pour une communication ultérieure.

Qu'il nous soit permis de remercier ici le professeur Votoček de nous avoir cédé l'étude physico-chimique du titrage mercurimétrique au nitroprussiate.

*Institut de Chimie analytique  
de l'Université Charles à Prague  
(Tchécoslovaquie).*

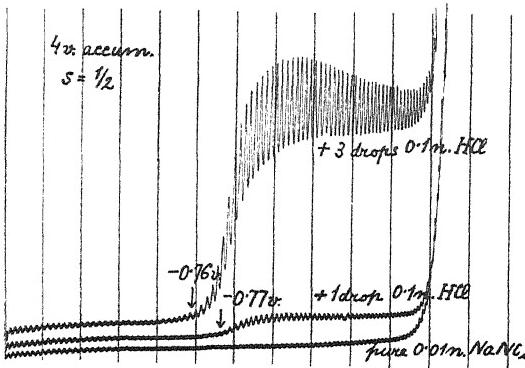
### Bibliographie.

- <sup>1)</sup> E. Votoček: Nový způsob titrace iontů  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $CN^-$  a  $Hg^+$ . *Rozpravy Čes. Ak.* (Mémoires de l'Académie tchèque des Sciences et des Arts 25, année 1916); Über ein neues Titrirverfahren für  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $CN^-$  und  $Hg^+$ . *Chem. Ztg.* 42, (année 1918, p. 257 et 271).
  - <sup>2)</sup> E. Votoček: O nové rychlé methodě k určování chloru v moči. *Časopis českých lékařů* année 1917; Rasche Bestimmung von Chlor im Harne. *Chem. Ztg.* année 1918, 317.
  - <sup>3)</sup> E. Votoček et L. Kašpárek: Titrace iontu rtuťnatého chloridovým a její upotřebení k analyse rumělky i organických sloučenin rtuti. *Rozpravy Čes. Ak.* (Mémoires de l'Académie tchèque 31, année 1922); Sur le titrage de l'ion mercurique ( $Hg^+$ ) par l'ion chlore ( $Cl^-$ ) et son application à l'analyse du cinabre et des dérivés organiques du mercure. *Bull. Soc. chim.* année 1923, [4] 33, 110.
  - <sup>4)</sup> E. Votoček et J. Kotrba: Merkurimetrické stanovení iontu  $CN^-$  samotného i vedle iontu  $Cl^-$ . *Rozpravy Čes. Ak.* (Mémoires de l'Académie tchèque); Études mercurimétriques. *Coll.* 1929, 1, 165.
  - <sup>5)</sup> I. M. Kolthoff et A. Bak: *Chem. Weekblad.* 1922, 19, 14.
  - <sup>6)</sup> I. M. Kolthoff: Die Maassanalyse II, 251 (1928).
  - <sup>7)</sup> W. D. Treadwell et L. Weiss: *Helv. Chim. Acta* 1919, 2, 691.
  - <sup>8)</sup> I. M. Kolthoff et E. J. A. Verzyl: *Rec. trav. chim.* 1923, 42, 1056.
  - <sup>9)</sup> E. Müller et H. Aarflot: *Rec. trav. chim.* 1924, 42, 1056.
  - <sup>10)</sup> O. Tomíček: *Collection* 1929, 1, 443.
  - <sup>11)</sup> O. Pročke: *Collection* 1930, 2, 593.
-

## POLAROGRAPHIC STUDIES WITH THE DROPPING MERCURY KATHODE. — PART XVII. — THE REDUCTION OF NITRIC OXIDE AND THE ESTIMATION OF NITRITES

by J. HEYROVSKÝ and V. NEJEDLÝ.

Neutral or alkaline solutions containing nitrites do not show, when examined polarographically, any electro-reduction at the dropping mercury cathode except that due to the electro-deposition of the alkali metal. In this respect solutions of nitrites behave like those of chlorates, perchlorates, sulphites and nitrates, in which the current-voltage curves coincide with those obtained in solutions of sulphates or halogenides. However, a slight acidulation of a nitrite solution causes on the current-voltage curve the appearance of a "wave" at  $-0.77$  v. from the potential of the normal calomel electrode, the height of which increases with the amount of acid added and in excess of the acid remains constant, depending only on the amount of nitrite. Polarograms 1 and 2 illustrate this behaviour.

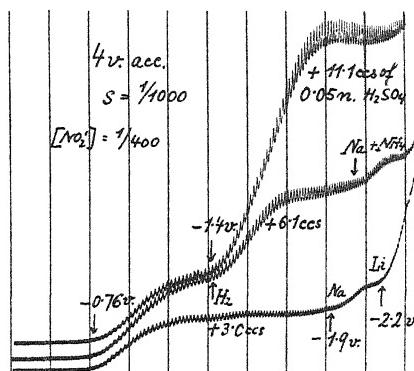


Polarogram 1.

Polarogram 1 is due to a 0.01 n.  $NaNO_2$  solution from which air has been driven out by hydrogen. The lowest curve, obtained with  $1/2$  sensitivity, shows that the solution was free from traces of

electro-reducible substances. (The specimen was Merck's "pro analysi"). Next, to 20 ccs of this nitrite solution one drop of 0·1 n.  $HCl$  has been added (all in the atmosphere of hydrogen) so that the concentration of hydrions was about 1/4000 n.

The increase of current at the cathodic potential of — 0·77 v. indicates a new electro-reduction which cannot be due to evolution of hydrogen, since this would occur, considering the present concentration of hydrions, at — 1·4 v. The evolution of hydrogen does not take place until we add to the solution an excess of hydrions to be at least 5 times more concentrated than the nitrite (the concentration being expressed in gram-molecules). This is shown in polarogram 2.



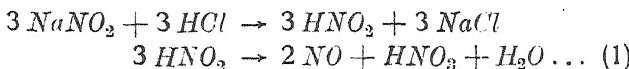
Polarogram 2.

Here 0·05 n.  $H_2SO_4$  has been added from a burette to 20 ccs of 0·0025 m.  $NaNO_2$  solution in 0·1 n.  $Li_2SO_4$ . When 3·0 ccs were added, the curve showed only the "wave" at — 0·76 v. besides one at — 1·9 v. evidently due to the deposition of sodium ; the increase of current at — 2·2 v. is caused by the deposition of lithium. However, after an addition of 6·1 ccs of the acid the "wave" at — 0·76 v. reaches its maximal height and the evolution of hydrogen is distinctly observable from the "wave" at the potential of about — 1·4 v. Further additions of the acid increase merely the "hydrogen wave" at — 1·4 v., the "nitrite wave" at — 0·76 decreasing slightly owing to the dilution of the solution when 11 ccs of the acid were added.

This behaviour resembles closely that observed in the electro-reduction of sulphites in the presence of acids\*) and becomes at once obvious when explained in the same manner. The acid libe-

\*) B. Gosman: *Collection*, 1930, 2, 185.

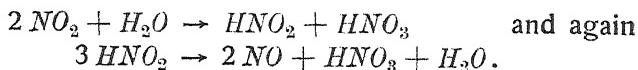
rates in the nitrite solution free unionized nitrous acid, which decomposes according to the known equations:



Neither the nitrite nor the nitrate anion is reducible at cathodic potentials less negative than  $-1.6$  v., consequently the "wave" at  $-0.76$  v. must be due to the reduction of the liberated nitric oxide. That this is really so has been shown by the following experiments:

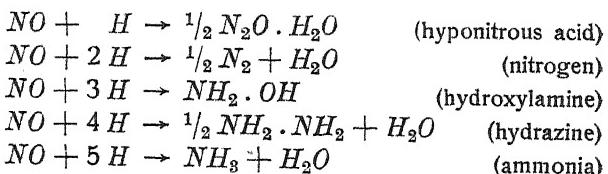
1. Prolonged bubbling of hydrogen through an acidulated solution of nitrite causes a decrease of the "wave" at  $-0.76$  v. and, finally, after passing hydrogen for ca. 12 hours, its complete disappearance.
2. An alkaline solution, through which hydrogen was bubbled after passing first through the acidic nitrite solution, shows after acidulation again the "nitrite wave" on the current-voltage curve.
3. Pure nitrogen peroxide (prepared by heating lead nitrate) added to an acidic solution causes the appearance of the same "wave" at  $-0.76$  as observed in acidified nitrites.

The latter reaction is, of course:



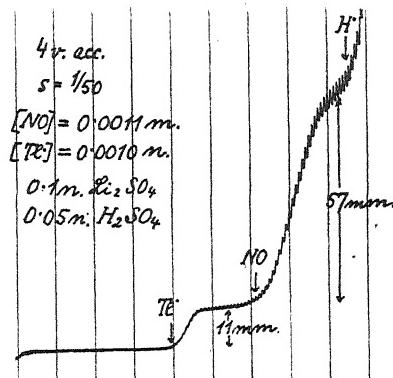
The absence of the "hydrogen wave" in weakly acidified nitrite solutions is, no doubt, due to the process of electro-reduction of nitric oxide, which proceeds at the expense of hydrions. Molecules of nitric oxide are incapable of direct electro-reduction and can only be reduced by hydrogen atoms in "nascent state". This happens at the potential  $-0.76$  to  $-0.77$  v., where  $\text{NO}$  acts as a depolarizer. The process is thus not a primary reversible electro-reduction but a secondary reduction by means of the deposited atomic hydrogen.

The products of this reduction might be manifold:



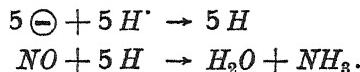
The first reduction process proceeds thus at the expense of the hydrions and consequently the "hydrogen wave" does not appear on the curve until full number of hydrions, requisite for the reduction of each molecule of  $\text{NO}$  is reached.

We can obtain this number from the concentration of hydrions necessary to effect the appearance of the "hydrogen wave" on the polarographic curve as shown in the polarogram 2. Here when 3 ccs were added to 20 ccs of the nitrite solution the initial concentration of hydrions was 0·0065 n.; yet the reaction with the 0·0025 m. nitrite caused — according to (1) — a loss of  $\frac{2}{3} \cdot 0\cdot0025$  gr-eq. of hydrions. The resulting concentration of hydrions, i. e. 0·0049 n., does not, evidently, suffice for a complete reduction of the nitric oxide which is present in a concentration =  $\frac{2}{3} \cdot 0\cdot0025$  m. = 0·0016 gram-molecules  $NO$  per litre. However, when 6·1 ccs of the acid are added, the following figures are obtained: concentration of hydrions = 0·010 n., concentration of nitric oxide = 0·0013 m., i. e. there are more than 7 hydrions for each molecule of nitric oxide when free hydrions begin to be deposited at the deposition potential of hydrogen ( $-1\cdot4$  v.). Closer observations of this excess amount give 6 or 5 hydrions for one  $NO$ .



Polarogram 3.

Thus the probable number of hydrogen atoms which reduce a molecule of nitric oxide is five. Hence the electrode process is:



The process of reduction of 1 mole of  $NO$  requires thus 5 faradays of electricity. That this is so is shown from the comparison of the saturation currents ("waves") on a curve due to a solution containing an equal number of monovalent reducible kations,  $Tl$ , as well as molecules of  $NO$ .

Polarogram 3 gives an example of this investigation. The solution electrolyzed contained 0·0011 moles *NO* and 0·0010 *gr*-ions  $Tl^+$  per litre. The saturation currents are known to depend — at the same rate of dropping of mercury — on the diffusion velocity of the reducible particles and on the number of faradays they consume per gram-particle. Since the volumes of *NO* and  $Tl^+$  are practically equal, their rate of diffusion may be regarded as identical, and hence the heights of the saturation currents ("waves") should be in the ratio of faradays consumed per gram-particle. This ratio is almost exactly equal 1:5, indicating again that when 1 ion of  $Tl^+$  requires one negative charge to be deposited, one molecule of *NO* requires five charges to be reduced, i. e. five atoms of hydrogen to yield ammonia.

In the acidic solution ammonia forms instantly with the present acid the ammonium salt, which again should be electro-deposited at its reduction potential.

The "deposition potential" of ammonia, at — 1·76 v. is close to that of sodium, at — 1·84 v. Therefore a "wave" should appear on the polarographic curve of solutions containing nitric oxide, which would show simultaneous electrodeposition of ammonium and sodium at ca. — 1·8 v. (when maximal sensitivity is applied).

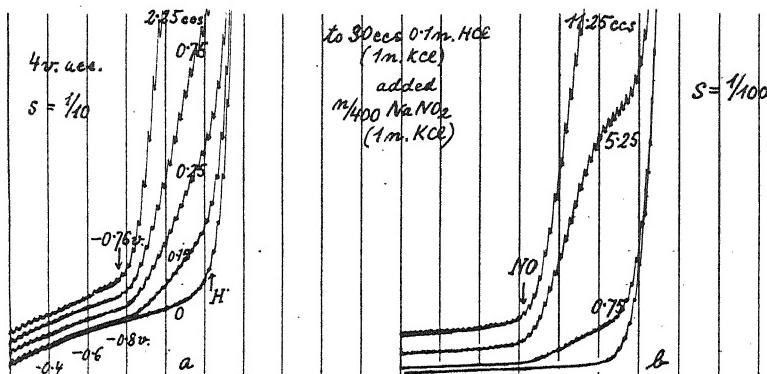
Indeed the dimension of the "wave" at — 1·9 v. (see polarogram 2.) seems to indicate that this really happens. At the concentration 0·0013 m. of the nitric oxide the concentration of sodium ions must be — according (1) —  $\frac{3}{2} \times 0\cdot0013 = 0\cdot0020$  n., the concentration of ammonia formed by reduction, being equal to that of nitric oxide, is 0·0013 n. If no ammonium were deposited, the saturation currents due to *NO* and *Na* should be in the ratio  $5 \times 0\cdot0013 : 0\cdot0020 = 65 : 20$ ; with the formation of ammonia, in the ratio 65:33. The observed ratio is 22:10 = 66:30 which is decidedly nearer to the ratio expected when the final reduction product is ammonia.

The solutions used in these investigations were checked by titration, the nitrites by permanganate and the acids by standard baryta.

Next, the shifts of the reduction potential of nitric oxide were determined by increasing the amount of nitrite in a fairly acidic solution (0·1 n. *HCl*) and, on the other hand, by increasing the concentration of hydrions in a solution with a constant amount of nitrite. These investigations have shown that a ten-fold increase of the concentration of hydrions causes the reduction potential to be more positive by ca 50 millivolts. However, the shifts due to the increase of the nitrite content were small and indistinct (see polarogram 4. a).

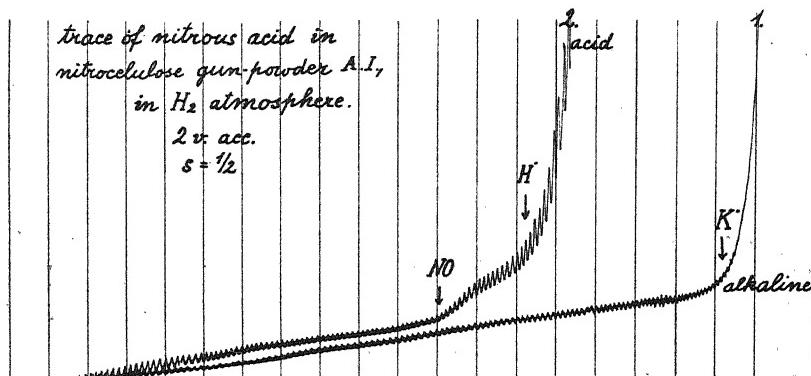
### Estimation of nitrous acid and nitrites.

Polarogram 4.a) also shows that nitrites might be quantitatively estimated in small traces judging from the height of the "wave" they cause in a fairly acidic solution. Already an addition of 0.15 cc of 0.0025 n.  $NaNO_2$  added to 30 ccs of 0.1 n.  $HCl$  (i. e.  $1.2 \times 10^{-5}$  n.  $NaNO_2$ ) produces an effect on the curve distinctly visible when  $\frac{1}{10}$  of the possible sensitivity of the galvanometer is applied. The height of the "nitrite wave" is proportional to the amount of nitrite present (see polarogram 4.b).



### Polarogram 4.

This induced the present authors to attempt to estimate traces of nitrous acid or nitrites in explosives, where such impurities are supposed to cause instability.



### Polarogram 5.

For this purpose ca. 1 gram of pure nitrocellulose or gun-powder was suspended in 100 ccs of a ca. 0·1 n. alkali hydroxide solution and some part of it introduced into the electrolyzing vessel. Hydrogen was then passed through the solution for several hours and after all air has been expelled, the solution electrolyzed with the usual polarographic arrangement. Thus curve 1. (polarogram 5) has been obtained. Next, this solution was acidified by pouring in it — in the atmosphere of hydrogen — an excess of acid. Curve 2. was then obtained, which shows a distinct "nitrite wave" due to the reduction of the liberated nitric oxide. Prolonged bubbling of hydrogen has removed this "wave", so that only the bend due to the evolution of hydrogen remained on the curve. Control experiments carried out to test the purity of the reagents used, gave always a negative result, all acidic solutions being free from the "nitrite wave".

Gun-powders were also tried, which contained nitroglycerin; their alkaline suspension could not have been, however, tested directly for the presence of nitrous acid in this way, since nitroglycerin itself is easily reducible at the dropping mercury kathode. Thus an acidified suspension was prepared and hydrogen, passed through this solution, was allowed to pass through an alkaline solution, where the nitric oxide, liberated in the first solution, was absorbed. After all air has been expelled from both solutions, the alkaline one was acidified and the content of the nitric oxide determined by the height of the "nitrite wave".

However, it could not have been yet ascertained how much of the nitrous impurities, contained in the explosives, can be in this manner extracted; this has been left for another special quantitative investigation.

*Received Jan. 15th, 1931.*

*The Physico-chemical Institute,  
Charles University, Prague.*

### *Summary.*

Neutral or alkaline aqueous solutions of nitrites are not reduced electrolytically at the dropping mercury kathode. However, when acidified solutions containing nitrites are examined polarographically an increase of current takes place at the potential — 0·77 v. from that of the normal calomel electrode.

The saturation current increases with the amount of the acid added and remains constant if the excess of the acid is at least five

times as great as the amount of nitrite. In excess of acid the saturation current is proportional to the concentration of the nitrite. Thus traces of nitrites of the order  $10^{-5}$  n. i. e. 1 part per 1,000,000, can be revealed and estimated.

The substance reduced at — 0·77 v. is nitric oxide, liberated by the acid. The electro-reduction is a secondary one, nitric oxide being reduced to ammonia by primarily deposited hydrogen atoms, so that one mole *NO* takes up 5 faradays.

Practical applications are given in which nitrous acid is traced in nitrocellulose and gunpowder.

---

## TABLE DE MATIÈRES: — CONTENTS:

Editorial . . . . .	p. 1
J. BABOROVSKÝ: The life of Professor Francis Wald .	p. 3
A. ŠIMEK: F. Wald — Bibliographie des travaux scientifiques — Bibliography of scientific communications . . .	p. 5
A. KŘÍŽ: F. Wald's theory of phases and of chemical stoichiometry . . . . .	p. 9
F. WALD: Foundations of a theory of chemical operations	p. 32
O. QUADRÁT: Sur l'activité du professeur F. Wald en chimie analytique . . . . .	p. 49
J. BABOROVSKÝ and A. WAGNER: Electrolytic transference of water in decinormal solutions of hydrochloric and hydrobromic acids and in normal solution of potassium iodide . . . . .	p. 53
A. KŘÍŽ and F. POBOŘIL: On the constitution of the Fe-C-Si system. — Part II. — Section through the tridimensional diagram at 8% Si . . . . .	p. 61
J. MILBAUER: Contribution à la connaissance de la corrosion du fer par le tétrachlorure de carbone . . . .	p. 73
A. GLAZUNOV: On the nature of a crystallization centre	p. 76
R. VONDRAČEK et L. MOSENDZ: Détermination des propriétés hygroscopiques du charbon . . . . .	p. 81
A. ŠIMEK and J. ŠMIDA: A note on the dissolution of carbon dioxide in fused tellurium . . . . .	p. 93
K. ŠANDERA: Measurements of interface electrical conductivity . . . . .	p. 96
A. REGNER: Nouvelle modification de l'appareil Le Chatelier-Broniewski . . . . .	p. 103
J. VELÍŠEK and A. VASÍČEK: A contribution to the study of electroosmosis and electrolytic transference in aqueous solutions . . . . .	p. 111
O. TOMÍČEK et O. PROČKE: Études mercurimétriques	p. 116
J. HEYROVSKÝ and V. NEJEDLÝ: Polarographic studies with the dropping mercury cathode. — Part XVII. — The reduction of nitric oxide and the estimation of nitrites .	p. 126

## CONTRIBUTION À LA CONNAISSANCE DE LA FORMATION DES SELS DE GLYCOCOLLE

par J. V. DUBSKÝ et A. RABAS.

Le sel zincique normal de glycocolle fut préparé la première fois en 1852\*) par ébullition de l'oxyde de zinc avec une solution de glycocolle et cela sous forme de lamelles d'un éclat soyeux.\*) Il fut étudié d'une manière plus approfondie par T. Curtius\*\*\*) qui confirma la composition que lui avait attribuée Dessaignes:  $(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2)_2 Zn + H_2O$ . Le sel est soluble dans l'eau (d'après nos expériences 1 partie se dissout dans 10 parties d'eau), mais entre 65 et 70° la solution sépare subitement une quantité considérable d'oxyde de zinc. (Nous avons trouvé que la proportion d'hydroxyde de zinc est 21% environ de la teneur totale en zinc si la solution est maintenue pendant 2 heures entre 65 et 70°, 32% environ si elle est maintenue pendant 2 heures en ébullition). Si la solution présentant un trouble laiteux est additionnée à chaud d'une petite quantité de glycocolle, elle redévient limpide (d'après nos expériences la dose de glycocolle à ajouter doit être presque théorique, c'est-à-dire répondre aux  $\frac{2}{3}$ , pour que les 32% d'hydroxyde de zinc précipité rentrent en solution).

Si à une solution froide de glycocollate de zinc on ajoute d'abord un peu de glycocolle, elle ne se trouble pas même alors qu'on la maintient en ébullition prolongée (d'après nos expériences 4 molécules de glycocolle sont capables de maintenir en solution limpide 10 molécules de glycocollate de zinc).

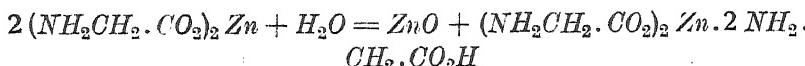
Lorsque l'hydroxyde de zinc est séparé par filtration, le filtrat ne se trouble pas même au cours d'une ébullition prolongée (d'après nos expériences le filtrat contient 3 molécules de glycocolle pour 1 atome de zinc). L'addition de soude carbonatée donne un précipité seulement après une ébullition prolongée, l'hydrogène sulfuré précipite instantanément le sulfure de zinc.

\*) *Annalen* 1852, 82, 235; *Ann. Chim. Phys.* (3), 34, 143.

\*\*) K. Kraut: *Annalen* 1881, 266, 292.

\*\*\*) *J. pr. Chem.* (2), 1882, 26, 162.

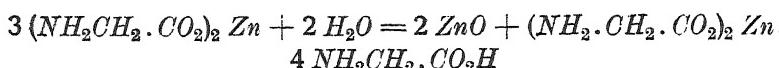
Curtius suppose qu'après la séparation de l'hydroxyde de zinc la solution renferme un sel double de glycocolate de zinc avec 2 glycocolle, indécomposable à l'ébullition. Il rend la formation de ce sel par l'équation\*):



Cette supposition est corroborée par le fait que les solutions de glycocolate de zinc ne précipitent qu'imparfaitement sous l'action du carbonate de sodium. Les expériences de Curtius font voir que le dit carbonate précipite 20—22% c'est-à-dire deux tiers du zinc total (le sel zincique desséché en renferme 30·6%).

Le filtrat après la précipitation à la soude carbonatée ne se trouble plus, pas même après une ébullition prolongée, mais précipite immédiatement par l'hydrogène sulfuré.

A notre avis, les expériences de Curtius conduisent à l'équation suivante:



et, par suite, nous ne concevons pas pourquoi le filtrat après la précipitation au carbonate doive renfermer le sel  $(NH_2CH_2.CO_2)_2Zn \cdot 1$  mol. de glycocolle, ainsi que le suppose Curtius. Ce sel contient, en effet, théoriquement 22·6% de  $Zn$ . La présence de ce sel serait vraisemblable dans le cas où la soude carbonatée n'aurait précipité que le tiers du zinc présent. Il n'est pas clair non plus pourquoi Curtius signale d'abord une combinaison de glycocolate de zinc avec 2 molécules de glycocolle, et plus tard une combinaison n'en renfermant qu'une.

Toutes ces discordances nous ont décidé à répéter les expériences de Curtius. D'accord avec cet auteur, nous admettions nous aussi la formation d'un nouveau composé lors de la séparation de l'hydroxyde de zinc dans les solutions de glycocolate, mais nous différions de Curtius en ce qui concerne la composition du dit sel neutre. Nous avons préparé le glycocolate de zinc

- a) par la méthode de Dessaignes (au moyen de l'oxyde de zinc),
- b) par la méthode de Kraut (action du carbonate de zinc sur le glycocolle),
- c) par action de l'hydroxyde de zinc sur le glycocolle.

\*) Suivant cette équation 2 molécules de sel de zinc (poids atomique du sel anhydre 213) devraient donner  $1ZnO + 15\cdot3Zn$ .

Le glycocolate monohydraté obtenu par ces méthodes, de formule  $(NH_2CH_2.CO)_2Zn + H_2O$ , est un corps blanc cristallisé, non hygroscopique. Il se dissout environ dans 10 fois son poids d'eau en donnant une liqueur qui se trouble souvent déjà à froid. Entre 65 et 70° il y a hydrolyse partielle avec séparation d'hydroxyde de zinc. Entre 240 et 260° le sel devient jaune, puis brun, à 319° il se décompose. Nous avons essayé de préparer le glycocolate de zinc par double décomposition du glycocolate d'argent et du chlorure de zinc, sans toutefois y réussir. Il nous a paru intéressant de constater le degré d'hydrolyse du glycocolate de zinc. A cet effet  $\frac{1}{100}$  de mol. gr de sel a été dissous dans 28 cc. d'eau, et chauffé pendant 2 heures à 65—70°, après quoi l'hydroxyde de zinc séparé a été dosé. Nous avons ainsi trouvé 5·99%, ce qui répond à 21·21% du zinc total et fait voir que  $\frac{1}{5}$  du glycocolate a subi l'hydrolyse. Dans un deuxième essai  $\frac{1}{100}$  de mol. gr de sel a été chauffé à l'ébullition avec 100 cc. d'eau. Le zinc séparé par hydrolyse s'est élevé cette fois-ci à 9·07%, soit à 32·12% du zinc total. En d'autres termes, le  $\frac{1}{3}$  du glycocolate a subi l'hydrolyse.

A la solution obtenue dans cet essai nous avons ajouté la quantité correspondante de carbonate de sodium N/10. Curtius remarque qu'à froid il ne se produit aucun trouble, nous avons cependant obtenu un faible trouble de carbonate de zinc. Après 3 jours d'attente, nous avons séparé le précipité par filtration, ce qui a donné 4·07% de Zn, soit 14·43% du zinc total. L'ébullition a séparé une nouvelle portion de carbonate de zinc, répondant à 3·53% de Zn, soit à 12·2% du zinc total. En tout, on a donc pu éliminer par l'hydrolyse et l'action de la soude carbonatée 16·6% de zinc, soit 59% du zinc total. Nous avons établi, en outre, que la mise en solution de  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{3}$  de mol. gr d'hydroxyde de zinc, qui se sépare pendant l'ébullition, exige  $\frac{2}{5}$  de mol. gr de glycocolle. Pour empêcher la séparation de  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{3}$  de mol. gr de  $Zn(OH)_2$ , nous avons dû ajouter  $\frac{2}{5}$  de mol. gr de glycocolle. Une solution renfermant 4 mol. de glycocolle a dissous 1 mol. d'oxyde zinc. — Lors de la préparation et de la recristallisation du glycocolate de zinc, les fractions ultérieures séparent un sel à point de décomposition inférieur. Pour empêcher la formation de ce nouveau sel, nous faisions bouillir les filtrats de nouveau avec de l'oxyde de zinc, et nous obtenions de cette façon uniquement le glycocolate de zinc ordinaire, c'est-à-dire monohydraté. Les eaux mères après la séparation du glycocolate de zinc (d'après le procédé Dessaingues) ont séparé le sel neutre  $(NH_2CH_2.CO)_2Zn$ . 3 mol. de glycocolle +  $H_2O$ . C'est un corps blanc, cristallisé, non

hygroscopique, qui se décompose à 245° avec noircissement. Il se dissout dans 6 fois son poids d'eau. La solution aqueuse fait déposer d'abord le glycocolate de zinc, puis le sel neutre, la dernière fraction renferme aussi du glycocolle libre. Lors de la dissolution fractionnée du sel neutre et de la cristallisation des diverses fractions, le glycocolle se sépare le premier, vient ensuite le sel neutre, et enfin un mélange du sel neutre avec le glycocolate de zinc. Dans la solution de ce sel neutre le zinc ne se laisse plus précipiter ni au moyen de la soude carbonatée, ni par ébullition. L'essai de préparer le sel neutre de glycocolate de zinc avec 3 mol. de glycocolle à partir du sel  $ZnCl_2 \cdot 3$  glycocolles n'a pas réussi. Lors de la dissolution de 1 mol. gr de  $ZnO$  dans 5 mol. de glycocolle il s'est séparé le sel neutre à l'état légèrement impur.

P. Pfeiffer\*) et ses collaborateurs M. Klossmann et O. Angern décrivent un sel neutre de chlorure de zinc avec le glycocolle, fondant entre 81 et 90° et présentant la composition  $ZnCl_2 \cdot 2$  mol. de glycocolle + 2  $H_2O$ . En essayant de préparer ce sel pour nos expériences nous avons été surpris de voir apparaître de beaux cristaux non hygroscopiques, de composition  $ZnCl_2 \cdot 3$  mol. de glycocolle, et dont le point de décomposition était situé à 228°. C'est lors de la cristallisation lente d'une solution de 2 mol. de glycocolle et de 1 mol. de  $ZnCl_2$  que nous avons obtenu ce corps pour la première fois.

Quant au corps décrit par Pfeiffer, nous avons également pu l'isoler, dans des conditions nettement définies, en opérant avec des solutions très concentrées. Pfeiffer, indique un point de fusion indécis situé entre 81 et 90°, tandis que notre produit subissait vers 90° une contraction, fondait à 100° et se décomposait à 230°.

Le bromure de zinc ne nous a donné qu'un seul sel neutre. Sa composition était  $ZnBr_2 \cdot 2$  mol. de glycocolle + 2  $H_2O$ , le point de fusion était à 98° et le point de décomposition à 335°. Ce corps se trouve encore décrit par Pfeiffer (*Z. physiol. Chem.* 1923, 133, 43) qui lui donne le point de fusion 68 — 75° après dessiccation au-dessus de  $CaCl_2$ .

Le sulfate de zinc ne forme qu'un seul sel neutre avec 1 mol. de glycocolle fondant à 82° (à 66° il y a rétrécissement, à 320° décomposition). Entre 50 et 60° le sel perd 4 mol. d'eau, entre 80 et 125° la cinquième.

Un mélange de chlorure cuivrique et de glycocolle nous a fourni un sel bleu pulvérulent, devenant vert à 150° et se décomposant à 195° avec noircissement. Sa formule est  $(NH_2CH_2 \cdot CO_2)_2Cu \cdot CuCl_2 \cdot 2H_2O$ .

\*) *Z. physiol. Chem.* 1924, 133, 42.

Un sel de même composition a été décrit par K. Kraut (*Ann.* 1891, 266, 308) qui l'obtenait dans l'action du chlorhydrate de l'éther aminoacétique sur la quantité appropriée d'oxyde de cuivre. Le même produit cristallisé se forme d'ailleurs lors de la dissolution de cet oxyde dans une solution de chlorhydrate de glycocolle ou lors du mélange du chlorure cuivrique avec le glycocollate cuivrique. Kraut donne à ce sel aussi la formule  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CuCl \cdot H_2O$ . D'après cet auteur un chauffage à  $110^\circ$  prolongé à 8 jours ne suffit pas pour dessécher le sel jusqu'à poids constant; au-delà de cette température, il y a décomposition du sel.

L. Balbiano et D. Trasciati (*Ber.* 1900, 33, 2323) obtinrent un sel de même formule  $CuCl_2 \cdot (C_2H_4NO_2)_2Cu \cdot 2H_2O$  en faisant agir un excès d'oxyde de cuivre fraîchement précipité sur un mélange des deux chlorhydrates de glycocolle [ $NH_2CH_2 \cdot CO_2H \cdot HCl$  et  $(NH_2CH_2 \cdot CO_2H)_2 \cdot HCl$ ]. La solution bleue donne, après concentration et refroidissement, de petites aiguilles vert clair, friables. Sous l'action de la chaleur la couleur subit un changement et à  $135^\circ$  il y a décomposition. (Les auteurs trouvent 13·5% de carbone, 3·85% d'hydrogène, 18·36% de chlore et 33·44% de cuivre, alors que les chiffres calculés sont respectivement 12·55, 3·14, 18·48 et 33·13.) Ce qu'il y a de singulier, c'est que Balbiano décrit le corps comme formant de petites aiguilles vertes, Kraut, par contre, à l'état d'une poudre bleue. Quant à nous, nous l'obtenions, en accord avec Kraut, sous forme d'une poudre bleu clair.

Lorsqu'on fait agir l'acide chlorhydrique sur un mélange de glycocolate et de chlorure cuivrques, on obtient une solution bleue qui devient verte plus tard et sépare de petits cristaux bleus et verts. Les eaux mères donnent des cristaux vert foncé qui se décomposent à  $190^\circ$  et répondent à la formule  $CuCl_2 \cdot (NH_2CH_2 \cdot CO_2)_2Cu \cdot HCl$ .

Le chlorure de cuivre donne avec le chlorhydrate de glycocolle un corps jaune citron, cristallisé, hygroscopique, fondant à  $96^\circ$  (le point de décomposition est à  $120^\circ$ ) et ayant pour formule  $CuCl_2 \cdot (HClNH_2CH_2 \cdot CO_2H)_2 \cdot 2H_2O$ .

Avec les chlorures de cobalt, de nickel et d'étain tétravalent nous n'avons pu préparer de composés analogues.

Ajoutons que nous pouvons confirmer l'existence du corps



décrit pour la première fois par P. Pfeiffer et Fr. Wittka (*Ber.* 1915, 48, 1292).

---

I. Glycocolate de zinc (monohydraté)  
 $(NH_2CH_2.CO_2)_2Zn + H_2O$ .

1. *Préparation d'après Dessaaignes.\*)*

7·50 gr ( $\frac{1}{10}$  de mol) de glycocolle sont dissous dans 100 cc. d'eau à 20—40°, la solution est additionnée de 4·07 gr d'oxyde de zinc\*\*) ( $\frac{1}{20}$  de mol). L'oxyde non entré en solution est recueilli sur un filtre durci, séché 10 heures à 105°. Son poids est de 1·24 gr.

Pour 4 mol. de glycocolle 1 mol. de  $ZnO$  entre en solution.

Le filtrat limpide est abandonné à la cristallisation, les cristaux obtenus essorés, puis séchés sur une plaque poreuse. Rendement: 2·8 gr.

L'analyse a donné les chiffres suivants:

Substance: 0·2221 gr, perte à 80—100° jusqu'à poids constant 0·0173 gr.

0·0639 gr,  $ZnO$  0·0222 gr.

$H_2O$	$Zn$
(NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> .CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Zn + H <sub>2</sub> O (p. m. 231·47): Trouvé	7·78%, 28·24%.
	Calculé 7·797%, 29·1%.

Le glycocolate de zinc monohydraté est un corps blanc, cristallisé, non hygroscopique, stable à l'air, soluble dans 10 fois (environ) son poids d'eau. Sa solution aqueuse ramène à un bleu faible le papier de tournesol, entre 65 et 70° elle subit une hydrolyse visible en séparant de l'oxyde de zinc. Entre 240 et 260° le sel devient jaune, puis brun et finit par se décomposer vers 319°.

2. *Préparation d'après Kraut.\*\*\*)*

A une solution de 1·5 gr de glycocolle ( $\frac{2}{100}$  de mol) dans 10 cc. d'eau chaude on ajoute 1·3 gr de carbonate de zinc ( $\frac{1}{100}$  de mol). Aussitôt que le dégagement d'anhydride carbonique a cessé, l'oxyde résiduel est écarté par filtration. L'addition d'alcool sépare un précipité blanc, cristallisé, qu'on lave à l'alcool et sèche sur de la porcelaine dégourdie. Rendement: 0·7 gr environ.

Le corps jaunit entre 240 et 303°, puis brunit lentement et finit par se décomposer vers 308°.

3. *Préparation par action de l'hydroxyde de zinc sur le glycocolle.*

A. Une solution de 15·8 gr de baryte caustique ( $\frac{1}{20}$  de mol) dans 150 cc. d'eau est mélangée, à l'ébullition, avec 14·4 gr de sulfate de

\*) Annalen 1852, 82, 235.

\*\*) La teneur réelle en  $ZnO$  du produit employé n'était que 74·53%.

\*\*\*) Annalen 1891, 266, 292.

zinc cristallisé ( $\frac{1}{20}$  de mol) dissous dans 35 cc. d'eau. Après refroidissement à 50°, le liquide renfermant les précipités de sulfate de barium et d'hydroxyde de zinc est additionné d'une solution de 7.5 gr de glycocolle ( $\frac{1}{10}$  de mol) dans 35 cc. d'eau, puis agité pendant un temps prolongé. Le précipité résiduel est retenu par 3 filtres durcis, puis séché pendant 10 heures à 105°. Le poids approximatif de l'oxyde de zinc (déduction faite du  $BaSO_4$ ) est de 1.06 gr, ce qui fait voir que 4 mol. de glycocolle mettent en solution 1 mol. d'oxyde de zinc.

Le filtrat sépare de petits cristaux blancs qu'on essore et sèche sur une plaque poreuse.

Rendement: 3.8 gr. — Le corps jaunit entre 245 et 265°, devient brun ensuite et se décompose vers 308°.

Les eaux mères séparent de menus cristaux blancs à point de décomposition toujours plus bas (297°, 290°, 235°, 220°). Leur poids total est 3.6 gr. Nous reviendrons plus bas sur ces fractions.

Analyse du corps blanc cristallisé (p. de d. 308°):

Substance: 0.0878 gr, perte à 130° 0.0078 gr,  
0.0878 gr,  $ZnO$  0.0308.

	$H_2O$	$ZnO$
$(NH_2CH_2 \cdot CO_2)_2Zn + H_2O$ (p. m. 231.47):	Calculé 7.78%	28.24%
	Trouvé 8.89%	27.89%

B. A une solution de 6.81 gr de chlorure de zinc anhydre ( $\frac{1}{10}$  de mol) dans 10 cc. d'eau on ajoute 7.50 gr de glycocolle ( $\frac{1}{10}$  de mol) dans 15 cc. d'eau. Le mélange est ensuite additionné lentement d'une solution de 4 gr de soude caustique dans 10 cc. d'eau. L'hydroxyde de zinc qui se forme au début rentre aussitôt en solution, et ce n'est qu'après l'addition de la dernière portion de soude qu'une partie en reste non dissoute. Lorsque la liqueur est abandonnée pendant la nuit, l'hydroxyde de zinc entre entièrement en solution, après quoi le liquide fait déposer un produit blanc cristallisé qu'on essore et qu'on sèche sur une plaque de porcelaine dégourdie. Rendement 5.4 gr. Le produit devient brun à 275° et se décompose à 296°.

Les eaux mères séparent un autre produit blanc cristallisé qui jaunit entre 275 et 306°, brunit lentement, et se décompose à 315°. Rendement: 0.4 gr.

Analyse:

Substance: 0.1151 gr,  $ZnO$  0.0401 gr.

$(NH_2CH_2 \cdot CO_2)_2Zn + H_2O$ (p. m. 231.47):	Calculé $Zn$ 28.24%
	Trouvé $Zn$ 27.98%

Les nouvelles eaux mères font déposer 1·3 gr d'un corps blanc cristallisé qui brunit à 240° et se décompose à 289°.

Après quinze jours de cristallisation lente nouveau dépôt de 4·8 gr d'un corps blanc cristallisé devenant rouge à 220°, brunit à 260° et se décomposant à 267°.

Les eaux mères ultimes séparent au bout de huit jours 1·7 gr d'un produit cristallisé fondant, après dessiccation, à 215° (en se colorant en rouge orangé). C'est un corps organique, mais qui renferme à côté du zinc encore du sodium.

Les expériences ci-dessus mettent en évidence qu'à côté du glycocollate de zinc il se forme aisément un autre produit plus soluble qui paraît être un sel complexe de glycocollate de zinc avec le glycocolle.

Ce résultat nous a décidé à vérifier les indications de Curtius relatives à l'action de l'eau sur le glycocollate de zinc à 70°.

#### *4. Décomposition du sel de zinc à l'ébullition et sous l'action de la soude carbonatée.*

2·3147 gr de glycocollate de zinc ( ${}^1/{}_{100}$  de mol) à point de décomposition supérieur à 300°, dissous dans 100 cc. d'eau, ont été maintenus en ébullition pendant 2 heures. L'hydroxyde de zinc séparé a été recueilli sur un filtre, puis calciné jusqu'à poids constant. Le poids de l'oxyde obtenu était de 0·2611 gr, ce qui répond à 9·07% de Zn, c'est-à-dire à 32·10% du zinc total.\* ) A la solution, dans laquelle restait 0·4441 gr de zinc, on a ajouté la quantité correspondante de soude carbonatée à l'état d'une solution N/10, ce qui a produit un léger trouble. Après un repos de 72 heures à la température du laboratoire le précipité a été rassemblé sur un filtre et calciné. Le poids trouvé de ZnO était 0·1183 gr, ce qui répond à 4·11 de Zn.

Soumis à l'ébullition, le filtrat a séparé une nouvelle portion de carbonate de zinc, correspondant à 0·1017 gr de ZnO soit 3·53% de Zn.

La soude carbonatée a éliminé en tout 7·64% de zinc, alors qu'il restait dans le filtrat 11·53% de zinc non précipitable par Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> N/10.

Le filtrat après le carbonate de zinc a été concentré par évaporation jusqu'à consistance d'une masse gluante. Séché sur une plaque poreuse, le produit pesait 0·85 gr. Il est souillé de soude carbonatée, il brunit à 230° et se décompose à 375°.

\* ) NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn + H<sub>2</sub>O : 28·94% de Zn, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn : 30·6% de Zn, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn + 1 mol. de glycocolle : 22·6% de Zn, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn + 2 mol. de glycocolle : 17·9% de Zn.

### *5. Décomposition des solutions aqueuses de sel zincique à 65—70°.*

Une solution obtenue en dissolvant 2·3147 gr de glycocolate de zinc monohydraté dans 28 cc. d'eau de 50° a été maintenue entre 65 et 70° pendant 2 heures (en rétablissant le volume initial par des additions d'eau). L'hydroxyde de zinc séparé a été filtré et calciné, ce qui a donné 0·1726 gr de ZnO, soit 5·99% de Zn.

Abandonné à la cristallisation, le filtrat séparait de petits cristaux blancs. Après essorage et desséchement sur porcelaine dégourdie, le produit pesait 1·2 gr. Il brunit à 250° et se décompose à 312°.

Les eaux mères séparèrent un mélange de deux corps cristallisés différant par leur température de décomposition: l'un d'eux devenait successivement rouge et brun entre 240 et 250° pour se décomposer à 283° (avec noircissement), l'autre brunissait à 314° et se décomposait à 314°. Rendement: 0·28 gr.

### *6. Dose de glycocolle nécessaire pour faire rentrer en solution l'hydroxyde de zinc séparé par chauffage du glycocolate de zinc.*

2·3147 gr de glycocolate de zinc ( $\frac{1}{100}$  de mol) dans 40 cc. d'eau ont été chauffés une demi-heure au bain-marie, ce qui séparait de l'hydroxyde de zinc. Pour que ce précipité se redissolve, il a fallu ajouter en tout 0·5280 gr de glycocolle, soit deux tiers environ du  $\frac{1}{100}$  de mol.

La solution a été abandonnée à la cristallisation; malgré l'excès de glycocolle les beaux cristaux transparents obtenus ne constituaient encore que le glycocolate de zinc: ils brunissaient à 260° et se décomposaient à 316°. Rendement: 1·22 gr.

Les eaux mères ont fourni des cristaux dont le point de décomposition était à 245°.

### *7. Dose de glycocolle nécessaire pour empêcher la séparation de l'hydroxyde de zinc lors du chauffage d'une solution N/5 de glycocolate de zinc.*

2·3147 gr de glycocolate de zinc dans 50 cc. d'eau. A 5 cc., renfermant  $\frac{1}{1000}$  de mol de ce sel, on a ajouté une solution N/10 de glycocolle (7·5 gr dans 1 litre), après quoi le mélange a été filtré et chauffé au bain-marie. (Table p. 144.)

Pour que lors du chauffage de  $\frac{1}{1000}$  de mol de glycocolate de zinc dans 5 cc. d'eau on empêche la précipitation de  $Zn(OH)_2$ , il faut ajouter  $\frac{1}{2500}$  de mol de glycocolle dans 4 cc. d'eau; si l'on emploie  $\frac{1}{2857}$  de mol de glycocolle et qu'on chauffe, un léger trouble d'hydroxyde de zinc apparaît au bout d'un quart d'heure.

Essai		Solution N/10 de glycocolle	Durée de chauffage au bain-marie	
1	$\frac{1}{100}$ de mol de sel dans 5 cc. d'eau	10 cc. ( $\frac{1}{1000}$ de mol)	$\frac{1}{2}$ h.	Pas de trouble
2	»	5 cc. ( $\frac{1}{2000}$ de mol)	$\frac{1}{2}$ h.	»
3	»	4 cc. ( $\frac{1}{2500}$ de mol)	$\frac{1}{2}$ h.	»
4	$\frac{1}{100}$ de mol de sel dans 5 cc. d'eau	3.5 cc. ( $\frac{1}{2857}$ de mol)	$\frac{1}{4}$ h.	Léger trouble
5	$\frac{1}{100}$ de mol de sel dans 5 cc. d'eau	1 cc. ( $\frac{1}{10000}$ de mol)	2 min.	Léger trouble
6	»	0.5 cc. ( $\frac{1}{20000}$ de mol)	1 min. $\frac{1}{2}$	Trouble
7	»	0.2 cc. ( $\frac{1}{50000}$ de mol)	$\frac{1}{2}$ min.	»
8	»	0.1 cc. ( $\frac{1}{100000}$ de mol)	$\frac{1}{2}$ min.	»
9	»	0.05 cc. ( $\frac{1}{200000}$ de mol)	$\frac{1}{4}$ de min.	»
10	»	0	10 sec.	»

8. Détermination de la quantité d'oxyde de zinc entrant dans les solutions de glycocolle.

Une solution de 15.010 gr de glycocolle ( $\frac{2}{10}$  de mol) dans 250 cc. d'eau a été additionnée de 10.918 gr d'oxyde de zinc\*) ( $\frac{1}{10}$  de mol, le produit, souillé de carbonate, ne renfermant que 74.53%). Le mélange a été maintenu à 50° jusqu'à plus de dégagement de  $CO_2$ , c'est-à-dire pendant 72 heures. L'oxyde de zinc non dissous a été recueilli sur un filtre, séché et calciné. Le résidu de  $ZnO$  pesait 3.885 gr dans un premier essai, 4.022 gr dans un second, ce qui correspond respectivement à 4.252 gr et 4.022 gr de  $ZnO$  entré en solution.

Une solution de 15.010 gr de glycocolle ( $\frac{2}{10}$  de mol) dans 250 cc. d'eau dissout donc environ 4.137 gr d'oxyde de zinc, soit approximativement  $\frac{1}{20}$  de mol (la quantité exacte serait 4.069 gr de  $ZnO$ ).

*Une solution renfermant 4 mol. de glycocolle dissout 1 molécule d'oxyde de zinc.*

Les filtrats réunis des deux essais ont été concentrés jusqu'à commencement de cristallisation. Il s'en est déposé des cristaux blancs, devenant bruns entre 255 et 270°, puis noirs, et se décomposant à 315°. Rendement: 13.9 gr.

\*) 8.137 de  $ZnO$  pur, soit  $\frac{1}{10}$  de mol.

La concentration des eaux mères jusqu'à commencement de cristallisation a donné les 3 fractions suivantes :

1. 14·6 gr d'un produit jaunissant à  $230^{\circ}$  et se décomposant à  $245^{\circ}$ ,
  2. 5·4 gr d'un produit jaunissant entre  $225$ — $240^{\circ}$ , puis brunissant pour se décomposer à  $246^{\circ}$ ,
  3. 1·6 gr d'un produit devenant jaune entre  $210$  et  $225^{\circ}$ , puis brunissant, et se décomposant à  $235^{\circ}$ .

#### *9. Meilleure méthode de préparation du glycocollate de zinc mono-hydraté.*

26·1 gr de glycocolate de zinc (p. de décomposition au-dessus de 290°) ont été traités par 270 cc. d'eau bouillante, ce qui a séparé de l'hydroxyde de zinc. Le lendemain, ce précipité a été écarté par filtration, et le filtrat a été abandonné à la cristallisation. Le produit blanc cristallisé a été essoré et séché sur une plaque poreuse. Il devenait gris à 260° et se décomposait à 313°. Rendement: 13·3 gr.

Les eaux mères ont été chauffées pendant 3 heures avec le pré-cipité de  $Zn(OH)_2$  obtenu antérieurement, ce qui a fait qu'une partie en est entré en solution. Le filtrat a de nouveau fait déposer des cristaux blancs devenant gris à  $308^\circ$  et se décomposant à  $316^\circ$  avec brunissement. Rendement: 6·67 gr.

Les eaux mères ultérieures ont été traitées de manière analogue avec cette différence que le filtrat a été concentré par évaporation jusqu'à commencement de cristallisation.

### Rendement en glycocolate de zinc:

2·25 gr de produit à point de décomposition	310°,
1·10 gr   »   »   »   »   »	318°,
0·27 gr   »   »   »   »   »	308°,

10. Essai de préparer le glycocollate de zinc à partir du sel d'argent.

A une solution de 0·34 gr de chlorure de zinc anhydre ( $\frac{1}{400}$  de mol) dans 5 cc. d'eau on a versé goutte à goutte un liquide renfermant 0·91 gr de glycocolate d'argent ( $\frac{1}{200}$  de mol) suspendu dans 24 cc. d'eau. Après élimination du chlorure d'argent par filtration, le liquide a été abandonné à la cristallisation. La masse solide obtenue, desséchée sur une plaque poreuse, pesait 1·39 gr. C'est un corps blanc, non hygroscopique, aisément soluble dans l'eau, de goût amer, fusible à 135° avec dégagement de gaz. L'essai n'a donc pas réussi.

## II. Glycocolate de zinc avec 3 mol. de glycocolle et 1 mol. d'eau.

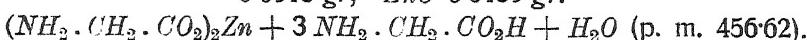
1. Les eaux mères après le glycocolate de zinc monohydraté (préparé d'après Dessaingues) ont été évaporées lentement à 50° usqu'à cristallisation. Il s'est séparé un produit blanc cristallisés qu'on a essoré, puis séché sur de la porcelaine dégourdie. Rendement 2·9 gr. Point de décomposition 245°. Le même corps a été plusieurs fois observé dans les dernières fractions après le glycocolate de zinc.

Analyse:

Substance: 0·1556 gr, perte après 16 heures à 100° 0·0063 gr.

0·1069 gr, ZnO 0·0189 gr,

0·0913 gr, ZnO 0·0159 gr.



Calculé H<sub>2</sub>O 3·95%, Zn 14·32%.

Trouvé H<sub>2</sub>O 4·05%, Zn 13·99%.

Ce sel neutre de glycocolle forme des cristaux blancs, non hygroscopiques, stables à l'air, solubles environ dans *6 fois leur poids d'eau*. Le corps jaunit entre 220 et 235°, puis brunit lentement, à 245° il se décompose *avec noircissement*. Sa saveur est à la fois sucrée et légèrement amère. De ces solutions aqueuses c'est toujours le glycocolate de zinc monohydraté (p. de déc. 319° ou quelques degrés de moins si le produit n'est pas pur) qui cristallise le premier, et ce n'est que dans les fractions ultérieures que cristallise le glycocolate de zinc avec 3 mol. de glycocolle et 1 mol. d'eau (p. de déc. 245°). La dernière cristallisation ne renferme ordinairement qu'un mélange de glycocolle avec une proportion insignifiante de ce sel zincique neutre.

Les eaux mères après ce dernier sel ont été évaporées à 50° à la cristallisation. Le produit blanc cristallisés, non hygroscopique, isolé de façon habituelle, pesait 2·3 gr. Il jaunissait entre 217—232°, puis brunissait lentement pour se décomposer à 239° avec noircissement. Les deuxièmes eaux mères ont donné de la même manière 0·6 gr d'un produit blanc cristallisés, non hygroscopique, devenant jaune entre 210—230°, puis brun, se décomposant à 241° avec noircissement.

Analyse:

Substance: 0·0966 gr, perte à 100° jusqu'à poids constant 0·0014 gr,  
0·0966 gr, ZnO 0·0032 gr.

Ces chiffres correspondent à 1·45% d'eau et 2·66% de zinc et font voir qu'il s'agit là d'un glycocolle souillé d'une petite quantité de sel zincique neutre.

*2. Essai de préparer le sel  $(NH_2CH_2 \cdot CO_2)_2Zn \cdot 3 NH_2CH_2CO_2H \cdot 1 H_2O$  à partir du sel neutre  $ZnCl_2 + 3 NH_2CH_2 \cdot CO_2H$ .*

A une solution de 3·61 gr ( $1/_{100}$  de mol) de sel neutre décrit plus haut [ $ZnCl_2 \cdot 3 NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ] dans 21 cc. d'eau on ajoutait goutte à goutte une suspension de 3·64 gr de glycocolate d'argent ( $2/_{100}$  de mol) dans 30 cc. d'eau. Après que le chlorure d'argent se fût déposé dans l'obscurité, on l'a recueilli sur un creuset poreux, puis séché entre 110 et 130°. Son poids était 2·770 gr au lieu des 2·867 gr théoriques.

Le filtrat a été abandonné à la cristallisation lente. Les cristaux séparés au bout d'un mois ont été débarrassés des eaux mères sur une plaque poreuse. Rendement 1·93 gr. Le produit, aisément soluble dans l'eau, possède une saveur amère avec un arrière-goût sucré. Il devient brun à 205°, et se décompose à 225°.

Analyse:

Substance: 0·1252 gr, perte à 120°, après 60 heures de chauffage jusqu'à poids constant, 0·0015 gr.

0·1149 gr, ZnO 0·0092 gr.

$(NH_2CH_2 \cdot CO_2)_2Zn + 3 NH_2CH_2 \cdot CO_2H + 1 H_2O \rightarrow NH_2CH_2 \cdot CO_2H$   
(p. m. 981·97).

Calculé H<sub>2</sub>O 1·84%, Zn 6·66%.

Trouvé H<sub>2</sub>O 1·20%, Zn 6·43%.

Le produit paraît donc être un mélange du sel neutre avec 7 mol. de glycocolle.

Les eaux mères ont donné, après un repos de 3 mois, 0·95 gr d'un produit blanc, très soluble dans l'eau. C'est un corps organique renfermant du zinc et un peu de chlore, à saveur amère. Il se rétrécit à 110°, fond à 128°, brunit à 229° et se décompose à 260°.

1·5 gr de produit cristallisé blanc (à point de décomposition 225°) ont été recristallisés 2 fois dans l'eau, ce qui a fourni de jolis petits cristaux blancs doués d'un éclat vitreux, aisément solubles dans l'eau, à saveur douceâtre avec un très faible arrière-goût amer.

Le produit brunit à 235°, se décompose à 249°. Rendement: 0·5 gr.

Analyse:

Substance: 0·1013 gr, ZnO 0·0037 gr = 2·94% de Zn.

Le produit est donc du glycocolle renfermant une faible proportion de sel de zinc. Dans les eaux mères il s'est déposé un produit cristallisé blanc, d'éclat vitreux, très soluble dans l'eau, d'une saveur douceâtre avec un léger arrière-goût amer. Brunissement à 220°, décomposition à 242°. Rendement: 0·1 gr.

*3. Dissolution et cristallisation fractionnées du sel neutre de glycocolle de zinc avec 3 mol. de glycocolle et 1 mol. d'eau.*

12 gr de sel neutre ont été dissous par fractionnement dans 20 cc. d'eau. La première fraction a donné, à côté d'un beau cristal de glycocolle, un produit cristallisé brunissant à 235° et se décomposant à 245°; c'est le sel zincique neutre. Rendement 2·7 gr. La deuxième fraction a encore donné le sel neutre sous forme de beaux cristaux blancs jaunissant entre 230 et 240° et se décomposant à 245°. La troisième fraction a séparé un mélange de sel neutre (jaunissement entre 225 et 240°, décomposition à 255°) et de belles lamelles incolores, transparentes qui devenaient jaunes entre 230 et 245°, puis brunissaient et se décomposaient à 305°; c'est le glycocolate de zinc monohydraté. Rendement 1·2 gr.

Lors de la dissolution et de la cristallisation fractionnées du sel neutre il se sépare d'abord le glycocolle, puis le sel neutre, enfin un mélange de celui-ci et de glycocolate de zinc monohydraté.

*4. Préparation directe du sel  $(NH_2CH_2 \cdot CO_2)_2Zn + 3 NH_2CH_2 \cdot CO_2H + H_2O$ .*

A 4·07 gr d'oxyde de zinc ( $\frac{1}{20}$  de mol de produit à 75%) dans 100 cc. d'eau on ajoutait autant de glycocolle qu'il faillait pour obtenir une solution limpide, soit 15 gr ( $\frac{2}{10}$  de mol). Le rapport  $ZnO$ /glycocolle est 1:5·3. La solution faiblement acide au tournesol a été concentrée à chaud jusqu'à commencement de cristallisation, ce qui a fourni en tout 16·6 gr de sel à point de décomposition de 248° (jaunissement à 230°, brunissement à 245°, noircissement à 248°).

Analyse:

Substance: 0·1419 gr, perte à 100° jusqu'à poids constant 0·0058 gr,  
0·1641 gr,  $ZnO$  0·0275 gr.

La théorie exige pour la formule ci-dessus

$H_2O$  3·95%,  $Zn$  14·32%  
trouvé  $H_2O$  4·09%,  $Zn$  13·46%.

L'analyse fait voir que le corps n'était pas encore tout-à-fait pur.

**III. Sel  $ZnCl_2 \cdot 3 NH_2CH_2 \cdot CO_2H$ .**

3·00 gr de glycocolle ( $\frac{4}{100}$  de mol) dans 20 cc. d'eau ont été mélangés avec une solution de 2·73 gr de chlorure de zinc anhydre ( $\frac{2}{100}$  de mol) dans 5 cc. d'eau. Au bout de 10 jours le mélange

a séparé de beaux cristaux à point de décomposition 228°. Rendement: 1·9 gr. Les eaux mères ont donné 1·8 gr d'un produit qui se décomposait entre 229 et 232°.

Analyse:

Substance: 0·1813 gr, perte à 100—115° 0·0005 gr,

0·3422 gr,  $ZnO$  0·0787 gr,

0·2394 gr,  $AgCl$  0·1906 gr.

$ZnCl_2 \cdot 3 NH_2CH_2 \cdot CO_2H$  (p. m. 361·44):

Calculé  $Zn$  18·09%,  $Cl$  19·62%.

Trouvé  $Zn$  18·27%,  $Cl$  19·97%.

Exposés à l'air, les cristaux devenaient humides après un temps prolongé. La solution aqueuse précipite par le nitrate d'argent déjà à froid. Le sel rougit fortement le tournesol, mais est sans action sur le rouge Congo. Il possède une saveur amère.

Ajoutons que nous avons mentionné ce sel déjà dans un travail publié dans la *Zeitschrift für med. Chemie* 1927, 5, 42. Plus tard, nous l'avons préparé directement en faisant agir 3 molécules de glycocolle sur 1 mol. de chlorure de zinc.

#### IV. Sel $ZnCl_2 \cdot 2 NH_2CH_2 \cdot CO_2H + 2 H_2O$ .

Une solution de 6·81 gr de chlorure de zinc anhydre ( $\frac{1}{20}$  de mol) dans 3 cc. d'eau a été additionnée de 7·5 gr de glycocolle solide ( $\frac{1}{10}$  de mol) et de 18 cc. d'eau chaude. Le mélange filtré a immédiatement séparé un corps cristallisé blanc, d'éclat vitreux, facilement soluble dans l'eau. Recristallisé dans l'eau, il se rétrécit à 90°, fond à 100°, jaunit à 222°, se décompose à 230° avec noircissement.

Analyse:

Substance: 0·1632 gr, perte après chauffage à 110° jusqu'à poids constant 0·0177 gr.

0·1018 gr,  $ZnO$  0·0254 gr,

0·1135 gr,  $AgCl$  0·1015 gr

(la solution a été précipité à froid sans chauffage ultérieur).

$ZnCl_2 \cdot 2 NH_2CH_2 \cdot CO_2 + 2 H_2O$ :

Calculé  $H_2O$  11·18%,  $Zn$  20·27%,  $Cl$  22·00%.

Trouvé  $H_2O$  10·84%,  $Zn$  20·04%,  $Cl$  22·12%.

Ce sel est déjà décrit par P. Pfeiffer et ses collaborateurs M. Klossmann et O. Angern (*Zeitschr. physiol. Chem.* 1924, 133, 42), qui trouvent qu'il est un peu hygroscopique et fond entre 81 et 90°.

V. Sel  $ZnBr_2 \cdot 2NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H + 2H_2O$ .

2·25 gr de bromure de zinc ( $\frac{1}{100}$  de mol) et 2·25 gr de glycocolle ( $\frac{3}{100}$  de mol) ont été dissous dans peu d'eau (7 cc. environ). Au bout d'un certain temps il se sépare de beaux petits cristaux transparents, d'éclat vitreux, aisément solubles dans l'eau, doués d'une saveur amère légèrement acidule. Séchés sur une plaque poreuse, ils fondent à 98°.

Analyse:

Substance: 0·1042 gr, perte après 70 heures de chauffage à 80° 0·0091 gr,

0·1251 gr,  $ZnO$  0·0251 gr,

0·1110 gr,  $AgBr$  0·1012 gr.

$ZnBr_2 \cdot 2NH_2CH_2CO_2H + H_2O$  (p. m. 411·34):

Calculé  $H_2O$  8·76%,  $Zn$  15·89%,  $Br$  38·86%.

Trouvé  $H_2O$  8·69%,  $Zn$  16·16%,  $Br$  38·76%.

Le sel se trouve également décrit dans le travail cité de Pfeiffer.

VI. Sel  $ZnSO_4 \cdot NH_2CH_2 \cdot CO_2H + 5H_2O$ .

Une solution de 11·5 gr de sulfate de zinc heptahydraté ( $\frac{4}{100}$  de mol) et 3 gr de glycocolle ( $\frac{4}{100}$  de mol) dans 10 cc. d'eau a été abandonné à la cristallisation. Au bout de quinze jours, il s'est séparé un produit cristallisé qu'on a desséché sur une plaque poreuse. Rendement 11·6 gr.

Analyse:

Substance: 0·1233 gr, perte après chauffage à 50—60° (40 heures jusqu'à poids constant) 0·0275 gr; perte après 70° à 80—125° 0·0337 gr.

0·1131 gr,  $ZnO$  0·0282 gr,

0·1504 gr,  $BaSO_4$  0·1089 gr.

$ZnSO_4 \cdot NH_2CH_2 \cdot CO_2H + 5H_2O$  (p. m. 326·57).

Calculé 4 mol. de  $H_2O$  22·07%, 5 mol. de  $H_2O$  27·58%.

Trouvé  $H_2O$  22·30%, entre 50—60°, 27·32%, entre 80—125°.

Calculé  $Zn$  20·02%,  $SO_4$  29·42%.

Trouvé  $Zn$  20·05%,  $SO_4$  29·81%.

Ce sel neutre est en petits cristaux blancs, souvent transparents, légèrement solubles dans l'eau et dans les acides dilués. Séché entre 50 et 60°, le corps perd 4 molécules d'eau, entre 80 et 125° la cinquième. Il est stable à l'air, non hygroscopique, à 60° il se rétrécit, à 82° il fond, à 320° il subit la décomposition.

Une solution aqueuse renfermant 3 mol. de glycocolle pour 1 mol. de sulfate de zinc heptahydraté a fourni un sirop séparant de petits cristaux de glycocolle.

### VII. Sel $(NH_2CH_2.CO_2)_2Cu.CuCl_2 + H_2O$ .

1·71 gr de chlorure cuivrique ( $\frac{1}{100}$  de mol de sel dihydraté) et 1·5 gr de glycocolle ( $\frac{2}{100}$ ) ont été dissous dans 5 cc. d'eau. La solution bleu intense a été filtré, puis abandonnée à la température ordinaire. Au bout de 8 jours, elle a séparé 0·78 gr d'une poudre bleu clair. Le corps est stable à l'air, non hygroscopique, aisément soluble dans l'eau, de goût amer. Il devient vert à 150° et se décompose à 195° avec noircissement.

Analyse:

Substance: 0·1189 gr, perte à 100° (après chauffage jusqu'à poids constant) 0·0118 gr,

0·1067 gr,  $AgCl$  0·0807 gr,  
0·1185 gr,  $CuO$  0·0490 gr.

Calculé pour la formule ci-dessus (p. m. 383·18)

$H_2O$  9·43%,  $Cl$  18·56%,  $Cu$  33·27%,

Trouvé  $H_2O$  9·95%,  $Cl$  18·71%,  $Cu$  33·04%.

### VIII. Sel $HCl.(NH_2CH_2CO_2)_2Cu.CuCl_2$ .

2·3 gr de glycocollate de cuivre ( $\frac{1}{100}$  de mol de sel monohydraté) et 1·7 gr de chlorure cuivrique ( $\frac{1}{100}$  de mol de sel dihydraté) ont été dissous dans 20 cc. d'acide chlorhydrique normale ( $\frac{2}{100}$  de mol). Bleu intense au début, la solution est devenue verte au bout de huit jours. Les premières cristallisations bleues et vertes ont été éliminées par filtration. Les eaux mères ont alors fourni de petits cristaux vert foncé jusqu'à noirs qui pesaient 0·9 gr après dessiccation sur une plaque poreuse. Le corps est stable à l'air, non hygroscopique, se dissout aisément dans l'eau pour donner une solution bleu vert, de réaction acide, de goût amer. Il se décompose à 190° avec noircissement.

Analyse:

Substance: 0·1067 gr, perte à 100° 0·0007 gr ce qui correspond à 0·66% et montre que le sel ne renferme pas d'eau de cristallisation.

0·1048 gr de sel séché,  $CuO$  0·0431 gr,  
0·1018 gr » » » ,  $AgCl$  0·1148 gr.

Calculé pour la formule ci-dessus (p. m. 382·61)  $Cu$  33·23%,  $Cl$  27·80%.  
Trové  $Cu$  32·93%,  $Cl$  27·90%.

IX. Sel  $2HCl \cdot (NH_2CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CuCl_2 + 2H_2O$ .

1·7 gr de chlorure cuivrique ( ${}^1/{}_{100}$  de mol de sel dihydraté) et 2·2 gr de chlorhydrate de glycocolle ont été dissous dans 5 cc. d'eau. Lorsque la solution vert d'herbe a été abandonnée à la température ordinaire, elle a fini par séparer 1 gr de petites écailles jaune citron. Le produit est hygroscopique, facilement soluble dans l'eau, sa solution possède une réaction acide, et une saveur à la fois acide et amère. Il brunit à 78°, fond à 96° avec noircissement et finit par se décomposer à 120°.

Analyse:

0·1269 gr de substance finement pulvérisée ont été séchés pendant 200 heures entre 50 et 60° jusqu'à poids constant. Perte 0·0116 gr. Pour éviter la décomposition, il n'a pas été possible d'aller au-delà de 60°.

Substance: 0·1214 gr,  $CuO$  0·0242 gr,  
0·1172 gr,  $AgCl$  0·1705 gr.

Calculé pour la formule ci-dessus (p. m. 393·56)

$H_2O$  9·16%,  $Cu$  16·15%,  $Cl$  36·04%.

Trouvé  $H_2O$  9·14%,  $Cu$  15·93%,  $Cl$  35·99%.

X. Sel  $(NH_2CH_2CO_2)_2Cu \cdot CaCl_2 + 3H_2O$ .

Une solution de 2·3 gr de glycocollate de cuivre ( ${}^1/{}_{100}$  de mol de sel monohydraté) et de 11 gr de chlorure de calcium ( ${}^5/{}_{100}$  de mol de sel hexahydraté) dans 10 cc. d'eau a été abandonnée à la cristallisation. Après plus d'un mois, elle a séparé 3 gr de petits cristaux bleus, très solubles dans l'eau, se décomposant à 228° en devenant d'abord gris puis bruns. Au-dessus de l'anhydride phosphorique, ils perdent 1 molécule d'eau.

Analyse:

Substance: 0·1140 gr, perte entre 110 et 115° après 24 heures 0·0116 gr; perte après 5 heures à 130° 0·0197 gr, soit 17·29%, ce qui indique une décomposition.

0·1005 gr, perte après 48 heures au-dessus de  $P_2O_5$  jusqu'à poids constant 0·0047 gr.

0·1166 gr,  $CuO$  0·0240. Le cuivre a été précipité par le cupferron, etc.

0·1166 gr,  $CuO$ . Le calcium a été dosé par double précipitation à l'état d'oxalate et calcination ultérieure.

0·1005 gr,  $AgCl$  0·0766 gr.

Calculé pour la formule indiquée plus haut  $H_2O$  (1 mol.)  $4\cdot78\%$ , (2 mol.)  $9\cdot57\%$ , (3 mol.)  $14\cdot35\%$ .

Trouvé  $H_2O$  au-dessus de  $P_2O_5$   $4\cdot67\%$ , entre  $110-115^{\circ}$   $10\cdot19\%$ .

Calculé  $Cu$   $16\cdot88\%$ ,  $Ca$   $10\cdot64\%$ ,  $Cl$   $18\cdot83\%$ .

Trouvé  $Cu$   $16\cdot45\%$ ,  $Ca$   $10\cdot36\%$ ,  $Cl$   $18\cdot85\%$ .

P. Pfeiffer et Wittka signalent déjà ce sel, qui perd 1 mol. d'eau au dessiccateur phosphorique. Le reste d'eau ne se laisse pas enlever sans décomposition.

### XI. Essai de préparer le composé d'addition $2HCl \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ avec $NiCl_2$ .

Une solution de  $2\cdot36$  gr de chlorure de nickel ( $1/_{100}$  de mol d'hexahydrate) et de  $2\cdot23$  gr de chlorhydrate de glycocolle ( $2/_{100}$  de mol) dans  $1\cdot5$  cc. d'eau a été abandonnée à la cristallisation. Elle sépare un produit verdâtre avec des teintes vertes d'intensité différente. Humectée d'eau sur une plaque poreuse, il perd la teinte verte due au chlorure de nickel. La saveur est acide. Il s'agit là simplement d'un chlorhydrate de glycocolle souillé de chlorure de nickel. Point de fusion  $174^{\circ}$ , tandis que le chlorhydrate de glycocolle fond à  $182^{\circ}$ .

### XII. Essai de préparer le composé d'addition $2HCl \cdot NH_2CH_2 \cdot CO_2H$ avec $CoCl_2$ .

Une solution de  $2\cdot38$  gr de chlorure de cobalt ( $1/_{100}$  de mol de sel hexahydraté) avec  $2\cdot23$  gr de chlorhydrate de glycocolle ( $2/_{100}$  de mol) dans  $1$  cc. d'eau a déposé un mélange de deux produits qu'on ne peut pas séparer complètement l'un de l'autre. Le premier est incolore, bleuâtre par ci et par là, possède une saveur acide, fond à  $153^{\circ}$  (p. de f. du chlorhydrate de glycocolle  $181^{\circ}$ ), et ne constitue qu'un chlorhydrate de glycocolle impur. Le second produit est minéral avec des traces de matière organique. Il est cristallisé, de couleur violette, et fond à  $83^{\circ}$ , ce n'est donc que du chlorure de cobalt impur (p. de f. du sel pur  $87^{\circ}$ ). Les eaux mères ont séparé un mélange analogue.

### XIII. Essai de préparer le composé d'addition $2HCl \cdot NH_2CH_2CO_2H$ avec $SnCl_4$ .

$2\cdot23$  gr de chlorhydrate de glycocolle ( $2/_{100}$  de mol) et  $2\cdot61$  gr de chlorure stannique ont été dissous dans  $2$  cc. d'eau froide, puis filtrés. Abandonnée à la cristallisation, la solution jaune a séparé un produit cris-

tallisé transparent de couleur verte inégale. Séché sur une plaque poreuse, il se rétrécit à 165° pour fondre à 181°. Il se dissout facilement dans l'eau, sa saveur est aigre. Tout cela montre que c'est du chlorure stannique souillé de chlorhydrate de glycocolle. Les eaux mères n'ont rien séparé après plusieurs mois.

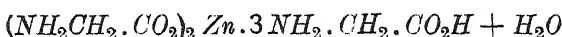
*Mai 1929*

*Institut de Chimie analytique  
de l'Université Masaryk à Brno  
(Tchécoslovaquie).*

### Résumé.

Les auteurs étudient le sel zincique du glycocolle et soumettent les observations de Curtius à un examen critique.

En étudiant les conditions dans lesquelles le sel subit l'hydrolyse, ils trouvent qu'à côté du sel zincique normal (point de décomposition 319°, solubilité dans l'eau 1 : 10), il se produit un sel neutre présentant la décomposition



(point de décomposition 245°, solubilité dans l'eau 1 : 6).

En outre, ils décrivent les sels suivants:

$ZnCl_2 \cdot 2NH_2CH_2.CO_2H + 2H_2O$ , fondant à 100°, se décomposant à 230°,

$ZnCl_2 \cdot 3NH_2CH_2.CO_2H + 2H_2O$ , se décomposant à 228°,

$ZnBr_2 \cdot 2NH_2CH_2.CO_2H + 2H_2O$ , fondant à 98°, se décomposant à 335°,

$ZnSO_4 \cdot 1NH_2.CH_2.CO_2H + 5H_2O$ , fondant à 82°, se décomposant à 320°,

$CuCl_2 \cdot (NH_2CH_2.CO_2)_2Cu + 2H_2O$ , poudre cristalline bleu pâle, se décomposant à 195°,

$CuCl_2 \cdot (NH_2CH_2.CO_2)_2Cu \cdot HCl$ , cristaux vert foncé, se décomposant à 190°,

$CuCl_2 \cdot (HCl \cdot NH_2CH_2.CO_2H) + 2H_2O$ , petites écailles jaune citron, hygroscopiques, fondant à 96°, se décomposant à 120°.

La préparation de composés analogues à base de  $CoCl_2$ ,  $NiCl_2$  et  $SnCl_4$  n'a pas réussi.

## COMBINATIONS AMONG CERTAIN DYESTUFF RADICLES

by M. REBEK.\*)

The present communication on this subject is intended as the first contribution upon a series of investigations, some of which have been completed whilst others are still in progress, and which have for their object a study of the combinations of various substituted triphenyl-methane and diphenylamine radicles.

During the last few decades numerous researches have indicated that in certain organic groupings some atoms show abnormal valencies. This is especially the case with carbon and nitrogen in aromatic compounds. Thus, many different aryl-substituted ethanes and hydrazines can be prepared, which tend to split up into the corresponding free radicles or into compounds whose elements exhibit unusual valencies. It was therefore thought of interest to examine the effect of phenyl substitution upon this tendency since it should throw some light upon the nature of the fourth valency of carbon and thereby assist in the elucidation of several problems in organic chemistry. Definite conclusions could not be reached at once owing to the exceptional difficulties associated with this work.

It has been established, however, that in the carbon series the nitro-group favours decomposition; in the nitrogen series, on the other hand, the same group hinders it. The quarternary nitrogen acts like the nitrogroup, at least regarding the aryl-hydrazines for the hydrochloride of tetra-[dimethylamino]-tetraphenyl-hydrazine is a very stable compound and exhibits no dissociation phenomena.<sup>1)</sup>

An early study of the nature of the halogen atom in trityl<sup>\*\*</sup>) chloride<sup>2)</sup> gave an indication of the basic function of organic radicles. This observation received strong support from the work of von Baeyer and Villiger<sup>3)</sup> who could change the fourth valency of the central carbon by certain substitutions in the phenylgroups to

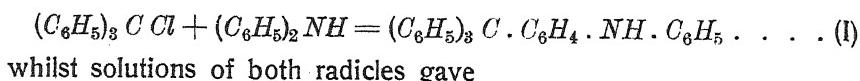
\* ) a part of the experiments were made by M. Perpar.

\*\*) triphenylmethyl.

such a degree, that the carbinol<sup>\*)</sup> reacted as a real base. On the other hand W. Schlenk has been able to show that trityl can also behave as an anionic radicle<sup>4)</sup>. Thus the amphoteric character of this group has been established, for it can behave as an anion, a kation or as a neutral radicle.

Hand in hand with these observations go the attempts to explain the colour of the substances. The theoretical deductions based upon von Baeyer's experiments lost much of their significance after Wieland had described the preparation of free triphenylmethane dyestuff radicles, among which trityl (triphenylmethyl) itself was as deeply coloured as the others<sup>5)</sup>. In spite of this these views have again recently assumed importance since W. Diltzey<sup>6)</sup> brought forward his chromophore theory.

Corresponding with this was the older explanation of quinonoid structure, which appeared highly probable from the extensive experimental results of Hantzsch and Wieland. The combinations of triaryl-methyl and diaryl nitrogen bodies were studied by Wieland in addition to the free radicles themselves and he was able to isolate stable diarylamino- triphenylmethanes<sup>7)</sup>. These bodies, which were obtained from triphenylmethyl chloride and diarylamines, proved mostly as isomers in the simple reaction between the trityl chloride and diphenylamine<sup>8)</sup>, e. g.



When this compound (II) is heated in solution with small amounts of acids it changes to (I).

We have resolved to combine basic tritanols (e. g. derivates of triphenylmethyl-hydroxide) with acid tritane (e. g. derivates of triphenylmethane) or diphenylamine hoping that qualitatively and quantitatively different charges on the central atom would lead to compounds, which a physico-chemical examination might permit of conclusions being drawn concerning the passing of polar compounds into non-polar bodies. The possibility of the presence of isomers (a salt form and an organic form) had also to be considered, since our reactions took place between pseudoacids and pseudobases, i. e. between homopolar substances, whilst the dyeforming process is based on salt-formation from a real acid or base.

---

<sup>\*)</sup> triphenylmethylhydroxide.

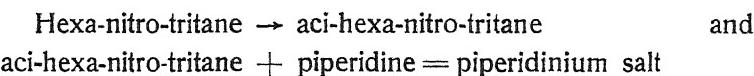
Finally, it was hoped to obtain data concerning the law connecting colour phenomena with basicity by means of a study of the light absorption of the substances synthesised in this work.

The first researches were concerned with the systems from crystal violet base and hexa-nitro-tritane (e. g. the acid of Aurantia). By warming the nitrobenzene or acetone solutions of the components, definitely crystalline compounds, having the characteristics of dyestuffs, were isolated. They proved to be quite stable, very slightly soluble in water, ether or petroleum ether, but dissolved readily in other organic solvents, especially acetone. Acids and bases both decomposed these compounds forming the dye-salt and regenerating one component.

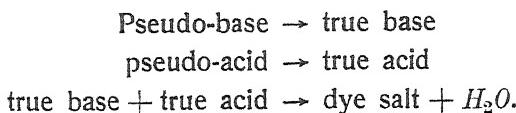
The compounds crystallised with acetone of crystallisation: that from crystal violet base with hexa-nitro-tritane in the form of columns containing three molecules of acetone, whilst the long needles of the product from crystal violet base and hexa-nitrodiphenylamine contained only one molecule of the solvent. Colourless or only slightly coloured 'organic' modifications were not obtained; all products were deeply coloured and their acetone solutions conducted the electric current. They reacted vigorously with compounds containing hydrogen or hydroxyl ions. They can be salted out of their acetone solutions by means of common salt, magnesium sulphate or calcium chloride.

The interaction between the carbinols and nitro-compounds was followed by measuring the conductivity changes. We were able to establish that the reactions between the base of crystal violet or the base of fuchsin and hexa-nitro-diphenylamine are instantaneous whereas the reaction of the first two and hexa-nitro-tritane necessitated many hours for completion. Under the above experimental conditions the change from crystal violet pseudo-base into the true base was instantaneous, a fact which is noteworthy in view of Hantzsch's fundamental experiments.<sup>9)</sup>

The time reaction between crystal violet base and hexa-nitro-tritane can be compared with that of piperidine and hexa-nitro-tritane, which goes very regularly and may be plotted on a curve. The cause of this may be the reaction



whereas the system, crystal violet base + hexa-nitro-tritane follow the changes,



Since the velocity of the formation of the pseudo base from the true base most probably depends upon the concentration of the electro-contrary component, an obvious course of reaction cannot be expected.

During the transition the concentration of the salt rises. In order to find the influence of this the change of conductivity of the product from crystal violet base and hexa-nitro-tritane with dilution was studied, using crystal violet as a means of comparison. In both cases there was a gradual increase in the specific conductivity with the formation of the compound molecules, only on great dilution was any irregularity noticed. In any case the reaction curve and the dilution curve were very different.

In order to obtain a preliminary view we investigated the following systems for conductivity changes during the interactions. Time reaction has been established between crystal violet base and *p*-nitro-diphenylamine; tri-anisylcarbinol and hexa-nitro-diphenylamine gave a momentary maximum whilst crystal violet base and nitro-methane showed hardly any rise in conductivity.

For the optical analysis the substances were placed in a colorimeter and spectrograms were taken. At definite dilutions colour changes occurred. Exposures by the Hartley-Baly method gave absorption curves which showed that the dyes from crystal violet base with hexa-nitro-tritane and with hexa-nitro-diphenylamine exhibited identical absorption in the yellow and green regions. An approximation to Lambert and Beer's law was also observed.\*)

The spectrum of both dyestuffs derived from these components was also studied. The absorption spectrum of each compound at known dilution was taken and compared with those of the components. The results indicate that the optical effect is an additive property, but before definite conclusions can be drawn further and varied investigations need to be carried out.

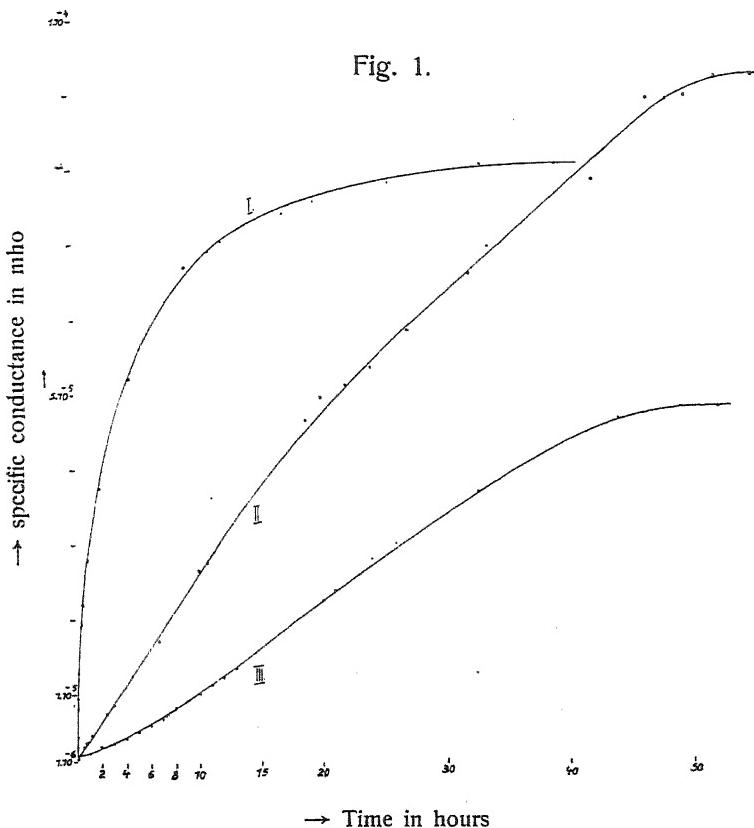
It is intended to prepare a series of such compounds and to follow the influence of different arrangements upon the central atoms.

---

\*) For these investigations, which were made with a new automatic absorptiometer in the physico-chemical institute of the Charles University, Prague, the author is obliged to Dr. R. Brdička.

### Experimental Part.

The conductivity experiments were carried out in the usual apparatus and the measurements were made to  $10^{-7}$  reciprocal ohms. The electrodes were not platinised; the normality of the solutions corresponded with one gram-molecule of the substance per litre. The purification of the solvents used was carried on until the conductivity was no more than  $10^{-7}$  rec. ohms and this was taken as the initial conductivity of the medium.



Conductivity increase of  $\frac{1}{200}$  normal solutions in acetone at  $25.0^{\circ}\text{C}$ . Equimolar mixtures of:

- I. piperidine with hexa-nitro-tritrane
- II. Crystal violet base with hexa-nitro-tritrane
- III. Crystal violet base with *p*-nitrodiphenylamine.

System: Crystal violet base with Hexa-nitro-tritane

Temperature, 25° C. Solvent: Acetone (Fig. 1, curve II.)

Initial conductivity of the acetone:  $3.9 \times 10^{-7}$

Concentration, 1/200 normal; Capacity of the vessel,  $C = 0.2484$

Conductivity of the base of crystal violet in 1/200 normal acetone solution:  $1.28 \times 10^{-6}$

Conductivity of hexa-nitro-tritane in 1/200 normal acetone solution:  $1.63 \times 10^{-6}$

Time	Conductivity	Time	Conductivity
Immediately on mixing	$1.48 \cdot 10^{-6}$	after 270 Min.	$1.26 \cdot 10^{-5}$
after 15 Sec.	$1.54 \cdot 10^{-6}$	405 »	$1.72 \cdot 10^{-5}$
30 »	$1.68 \cdot 10^{-6}$	600 »	$2.64 \cdot 10^{-5}$
45 »	$1.74 \cdot 10^{-6}$	645 »	$2.75 \cdot 10^{-5}$
1 Min.	$1.80 \cdot 10^{-6}$	1125 »	$4.66 \cdot 10^{-5}$
2 »	$1.86 \cdot 10^{-6}$	1200 »	$4.94 \cdot 10^{-5}$
5 »	$1.95 \cdot 10^{-6}$	1320 »	$5.12 \cdot 10^{-5}$
10 »	$2.22 \cdot 10^{-6}$	1440 »	$5.30 \cdot 10^{-5}$
15 »	$2.46 \cdot 10^{-6}$	1620 »	$5.86 \cdot 10^{-5}$
25 »	$2.84 \cdot 10^{-6}$	1920 »	$6.60 \cdot 10^{-5}$
35 »	$3.23 \cdot 10^{-6}$	2010 »	$6.97 \cdot 10^{-5}$
45 »	$3.59 \cdot 10^{-6}$	2790 »	$8.92 \cdot 10^{-5}$
75 »	$4.70 \cdot 10^{-6}$	2880 »	$8.92 \cdot 10^{-5}$
150 »	$7.46 \cdot 10^{-6}$	2970 »	$8.92 \cdot 10^{-5}$
180 »	$8.70 \cdot 10^{-6}$	3120 »	$9.15 \cdot 10^{-5}$
		3300 »	$9.15 \cdot 10^{-5}$

System: Crystal violet base with Hexa-nitro-tritane

Solvent: Nitrobenzene; Initial Conductivity of the Nitrobenzene:

$6.4 \times 10^{-7}$

Concentration 1/100 n.; Temp. 25° C; Capacity of the vessel: 0.1005

Conductivity of 1/100 n. Crystal violet base in Nitrobenzene:

$1.80 \times 10^{-6}$

Conductivity of 1/100 n. Hexa-nitro-tritane in Nitrobenzene:  $1.36 \times 10^{-6}$

Time	Conductivity	Time	Conductivity
after 5 Min.	$2.84 \cdot 10^{-6}$	after 180 Min.	$8.70 \cdot 10^{-6}$
30 »	$4.10 \cdot 10^{-6}$	540 »	$2.10 \cdot 10^{-5}$
60 »	$5.30 \cdot 10^{-6}$	660 »	$2.20 \cdot 10^{-5}$
90 »	$6.40 \cdot 10^{-6}$	1440 »	$3.20 \cdot 10^{-5}$
150 »	$8.00 \cdot 10^{-6}$		

The reaction took place more slowly in nitrobenzene than in acetone solution.

System: Crystal violet base with Hexa-nitro-tritane

Solvent: Acetone; Initial Conductivity of the Acetone:  $8.1 \times 10^{-7}$   
 Concentration 1/200 n.; Temp. 0°; Capacity of Vessel,  $C = 0.1476$

Time in Minutes	Conductivity	Time in Minutes	Conductivity
after 1.5	$9.6 \cdot 10^{-7}$	after 68.5	$1.39 \cdot 10^{-6}$
3.5	$1.05 \cdot 10^{-6}$	120.0	$1.45 \cdot 10^{-6}$
5.5	$1.13 \cdot 10^{-6}$	160.0	$1.48 \cdot 10^{-6}$
8.25	$1.13 \cdot 10^{-6}$	260.0	$1.77 \cdot 10^{-6}$
13.25	$1.21 \cdot 10^{-6}$	360.0	$2.21 \cdot 10^{-6}$
18.50	$1.15 \cdot 10^{-6}$	430.0	$2.50 \cdot 10^{-6}$
47.0	$1.16 \cdot 10^{-6}$		

System: Crystal violet base + Hexa-nitro-diphenylamine

Solvent: Nitrobenzene; Initial Conductivity of the Nitrobenzene:  
 $6.54 \times 10^{-7}$

Concentration 1/100 n.; Capacity of the Vessel  $C = 0.1005$

Conductivity of the 1/100 n. Nitrobenzene Solution of Hexa-nitro-diphenylamine:  $1.78 \times 10^{-6}$

Conductivity of the 1/100 n. Nitrobenzene Solution of Crystal violet base:  $1.80 \times 10^{-6}$  Temp. 25° C

Time in Minutes	Conductivity
Immediately on mixing	$5.42 \cdot 10^{-5}$
30	$5.42 \cdot 10^{-5}$
60	$5.42 \cdot 10^{-5}$
90	$5.42 \cdot 10^{-5}$
180	$5.42 \cdot 10^{-5}$
720	$5.42 \cdot 10^{-5}$

Solvent: Acetone, Initial Conductivity of the Acetone:  $8.46 \times 10^{-7}$

Concentration, 1/100 n.; Capacity of the Vessel,  $C = 0.1005$ ,  
 Electrodes platinised

Conductivity of the 1/100 n. Acetone Solution of Hexa-nitro-diphenylamine:  $2.3 \cdot 10^{-6}$

Conductivity of the 1/100 n. Acetone Solution of Crystal violet base:  
 $2.56 \cdot 10^{-6}$  Temp. 25° C.

Time in Minutes	Conductivity
Immediately on mixing	$2.83 \cdot 10^{-4}$
30	$2.83 \cdot 10^{-4}$
60	$2.83 \cdot 10^{-4}$
720	$2.83 \cdot 10^{-4}$

System: Crystal violet base with Hexa-nitro-diphenylamine

Solvent: Acetone; Initial Conductivity of the Acetone:  $8.1 \times 10^{-7}$

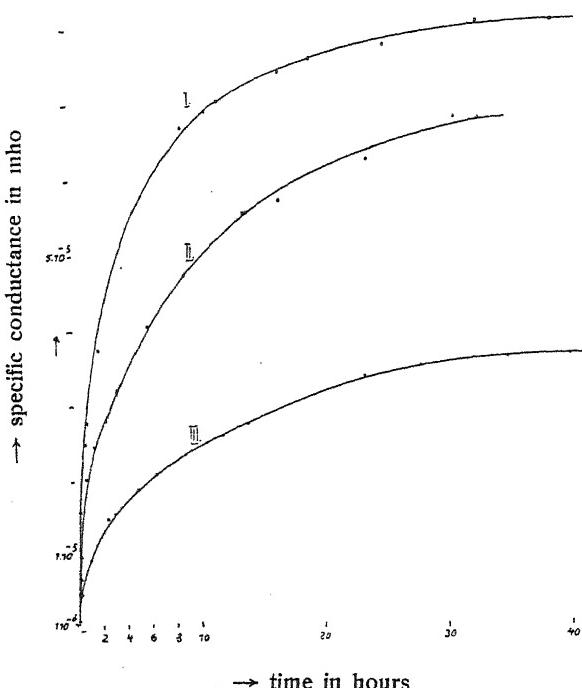
Concentration 1/200 n.; Capacity of the Vessel,  $C = 0.1476$

Temp.  $0^\circ$ .

Time in Minutes	Conductivity	Time in Minutes	Conductivity
1	$2.0 \cdot 10^{-4}$	18	$1.77 \cdot 10^{-4}$
3	$2.0 \cdot 10^{-4}$	23	$1.73 \cdot 10^{-4}$
5	$1.73 \cdot 10^{-4}$	45	$1.84 \cdot 10^{-4}$
11	$1.77 \cdot 10^{-4}$	210	$1.80 \cdot 10^{-4}$

The high initial value may be caused by heat as consequence of the mixing of the components. That could have been proved by repeated experiments.

Fig. 2.



Conductivity increase of  $\frac{1}{200}$  normal solutions of piperidine and hexa-nitro-tritane. At: I.  $25.0^\circ C$ , II.  $18.0^\circ C$ , III.  $0.0^\circ C$ .

System: Piperidine with Hexa-nitro-tritane. Temp.: 0°  
 (Fig. 2., curve III.)

Solvent: Acetone; Initial Conductivity of the Acetone:  $3 \cdot 90 \times 10^{-7}$   
 Concentration 1/200 n.;  
 Capacity of the Vessel,  $C = 0 \cdot 2484$

Conductivity of Piperidine in 1/200 n. Acetone Solution =  $1 \cdot 31 \times 10^{-6}$   
 » » Hexa-nitro-tritane in 1/200 n. Acet. Sol. =  $1 \cdot 48 \times 10^{-6}$

Time	Conductivity	Time	Conductivity
after 5 Min.	$4 \cdot 34 \cdot 10^{-6}$	after 540 Min.	$2 \cdot 36 \cdot 10^{-5}$
18 »	$5 \cdot 71 \cdot 10^{-6}$	720 »	$2 \cdot 60 \cdot 10^{-5}$
60 »	$9 \cdot 60 \cdot 10^{-6}$	840 »	$2 \cdot 75 \cdot 10^{-5}$
90 »	$1 \cdot 14 \cdot 10^{-5}$	1410 »	$3 \cdot 38 \cdot 10^{-5}$
150 »	$1 \cdot 48 \cdot 10^{-5}$	1680 »	$3 \cdot 51 \cdot 10^{-5}$
180 »	$1 \cdot 58 \cdot 10^{-5}$	2100 »	$3 \cdot 61 \cdot 10^{-5}$
300 »	$1 \cdot 89 \cdot 10^{-5}$	2400 »	$3 \cdot 67 \cdot 10^{-5}$ (constant)
390 »	$2 \cdot 09 \cdot 10^{-5}$		

---

System: Piperidine with Hexa-nitro-tritane. Temp.: 18°  
 (Fig. 2., curve II.)

Solvent: Acetone; Initial Conductivity of the Acetone  $3 \cdot 9 \times 10^{-7}$   
 Concentration, 1/200 n.;

Capacity of the Vessel,  $C = 0 \cdot 3952$

Conductivity of the Piperidine in 1/200 n. Acetone Solution:  
 $1 \cdot 37 \times 10^{-6}$

Conductivity of the Hexa-nitro-tritane in 1/200 normal Acetone  
 Solution:  $1 \cdot 60 \times 10^{-6}$

Time	Conductivity	Time	Conductivity
after 1 Min.	$3 \cdot 13 \cdot 10^{-6}$	after 165 Min.	$2 \cdot 91 \cdot 10^{-5}$
2'5 »	$4 \cdot 52 \cdot 10^{-6}$	210 »	$3 \cdot 22 \cdot 10^{-5}$
5 »	$5 \cdot 82 \cdot 10^{-6}$	360 »	$4 \cdot 07 \cdot 10^{-5}$
7'5 »	$7 \cdot 12 \cdot 10^{-6}$	540 »	$4 \cdot 76 \cdot 10^{-5}$
10 »	$8 \cdot 88 \cdot 10^{-6}$	840 »	$5 \cdot 53 \cdot 10^{-5}$
15 »	$1 \cdot 08 \cdot 10^{-5}$	1005 »	$5 \cdot 71 \cdot 10^{-5}$
45 »	$2 \cdot 03 \cdot 10^{-5}$	1440 »	$6 \cdot 25 \cdot 10^{-5}$
90 »	$2 \cdot 47 \cdot 10^{-5}$	1860 »	$6 \cdot 80 \cdot 10^{-5}$
120 »	$2 \cdot 64 \cdot 10^{-5}$	1995 »	$6 \cdot 77 \cdot 10^{-5}$ (constant)
150 »	$2 \cdot 82 \cdot 10^{-5}$		

---

System: Piperidine with Hexa-nitro-tritane

Solvent: Acetone; Temp. 25°; Capacity of the Vessel,  $C = 0.2484$   
 Concentration 1/200 normal Initial Conductivity of the Acet.:  $3.9 \times 10^{-7}$

(Fig. 1., curve I. and Fig. 2., curve I.)

Conductivity of the Piperidine in 1/200 n. Acetone Solution:  $1.64 \times 10^{-6}$   
 Conductivity of the Hexa-nitro-tritane in 1/200 Acetone Solution:  
 $1.44 \times 10^{-6}$

Time	Conductivity	Time	Conductivity
Immediately on mixing	$3.14 \cdot 10^{-6}$	after 11.75 Min.	$1.36 \cdot 10^{-5}$
after 45 Sec.	$4.30 \cdot 10^{-6}$	15 »	$1.59 \cdot 10^{-5}$
1 Min.	$4.87 \cdot 10^{-6}$	23 »	$1.94 \cdot 10^{-5}$
1.25 Min.	$5.54 \cdot 10^{-6}$	30 »	$2.20 \cdot 10^{-5}$
5 »	$8.17 \cdot 10^{-6}$	45 »	$2.48 \cdot 10^{-5}$
6 »	$9.08 \cdot 10^{-6}$	60 »	$2.79 \cdot 10^{-5}$
6.5 »	$9.57 \cdot 10^{-6}$	120 »	$3.75 \cdot 10^{-5}$
8 »	$1.09 \cdot 10^{-5}$	540 »	$6.71 \cdot 10^{-5}$
9.75 »	$1.21 \cdot 10^{-5}$	660 »	$6.92 \cdot 10^{-5}$
10.5 »	$1.27 \cdot 10^{-5}$	720 »	$7.04 \cdot 10^{-5}$

System: Crystal violet base with *p*-Nitrodiphenylamine

(Fig. 1., curve III.)

Solvent: Acetone; Temp.: 25°; Capacity of the Vessel,  $C = 0.2596$   
 Concentration: 1/200 normal

Initial Concentration of the Acetone:  $4.0 \times 10^{-7}$

Conductivity of the *p*-Nitrodiphenylamine in 1/200 n. Acetone  
 Solution:  $0.96 \times 10^{-6}$

Time	Conductivity	Time	Conductivity
Immediately on mixing	$1.89 \cdot 10^{-6}$	after 600 Min.	$1.02 \cdot 10^{-5}$
after 1 Min.	$1.89 \cdot 10^{-6}$	660 »	$1.13 \cdot 10^{-5}$
5 »	$1.89 \cdot 10^{-6}$	720 »	$1.22 \cdot 10^{-5}$
15 »	$1.89 \cdot 10^{-6}$	780 »	$1.33 \cdot 10^{-5}$
60 »	$2.13 \cdot 10^{-6}$	1200 »	$2.22 \cdot 10^{-5}$
120 »	$2.80 \cdot 10^{-6}$	1260 »	$2.35 \cdot 10^{-5}$
180 »	$3.20 \cdot 10^{-6}$	1440 »	$2.82 \cdot 10^{-5}$
240 »	$4.14 \cdot 10^{-6}$	1560 »	$2.99 \cdot 10^{-5}$
300 »	$5.00 \cdot 10^{-6}$	1740 »	$3.18 \cdot 10^{-5}$
360 »	$5.80 \cdot 10^{-6}$	1860 »	$3.47 \cdot 10^{-5}$
420 »	$6.71 \cdot 10^{-6}$	2280 »	$4.06 \cdot 10^{-5}$
480 »	$8.12 \cdot 10^{-6}$	2640 »	$4.67 \cdot 10^{-5}$
540 »	$9.01 \cdot 10^{-6}$	2940 »	$4.81 \cdot 10^{-5}$
		3480 »	$4.81 \cdot 10^{-5}$ (const.)

Combination of 2:4:2':4':2":4"—Hexa-nitro-tritane  
with the Base of Crystal Violet.  
4:4':4"—Hexa-methyl-triamino-trityl—2:4:2':4':2":4"—  
Hexa-nitro-tritane.\*)

The acid nature of hexa-nitro-tritane is but feebly manifested. Its blue colour with alkaline solutions points to the formation of salt-like compounds. It was therefore surprising to obtain a very stable, well crystallized substance on simply warming molar solutions of crystal violet base and hexa-nitro-tritane.

Molecular proportions of the components are dissolved in pure nitrobenzene or acetone at about 40° C and the acid constituent then gradually poured into the basic one. The reddish colour of the hexa-methyl-triamino-tritanol changed to dark reddish-brown and continued to deepen in colour. After heating for about an hour at 120—125° C (in acetone solution the mixture was kept boiling) it became dark blue. After two hours, the reaction product was treated with ether and the residue was filtered off. The residue was re-dissolved in acetone and again precipitated with ether. Small green crystals with a golden glance were obtained. On re-crystallisation from acetone, large and well-formed crystals could be isolated. Solutions of electrolytes precipitated the substance from acetone solution as a dark crystalline precipitate.

The compound was also prepared by melting the components together.

It was insoluble in water, ligroin and ether, but dissolved readily in methyl alcohol, benzene, chloroform and acetone. The acetone solution appears red in reflected light but dark blue in transmitted light. With alcoholic caustic potash the blue colour was retained although the fluorescence disappeared. Acids turned the colour to green. A dry chloroform solution of iodine yielded a beautiful crystalline product. On analysis

0·1080 gram of the substance gave 0·0535 gr  $H_2O$  and  
0·2372 gr  $CO_2$ ;

0·1166   »   »   »   »   »   » 0·0571 gr  $H_2O$  and  
0·2568 gr  $CO_2$ ;

$C_{44}H_{89}O_{12}N_9 + 3 C_3H_6O$  calculated,  $C = 60\cdot03$ ;  $H = 5\cdot42$ ,  
found,  $C = 59\cdot90$ ,  $H = 5\cdot55$ ,  
                       60·07.             5·48.

---

\* ) This notation is suggested on the grounds of simplicity without supporting any special theory.

The acetone of crystallisation was also estimated in another way. The substance (0.0985 gram) was inserted in a small bent (micro-analytical) tube attached to a Landsiedl potash apparatus. The bend of the tube dipped into a beaker of concentrated sulphuric acid, the absorption apparatus contained 2.21 cc of decinormal iodine and 25 cc of normal caustic potash. A stream of air was slowly drawn through the apparatus whilst the temperature was maintained at 100° C. After heating for four hours, the contents of the potash absorption apparatus were washed out and titrated with centinormal sodium thiosulphate solution to determine the unused iodine.

$$\text{Vol. of Thiosulphate required} = 4.74 \text{ cc}$$

$$\text{Acetone found} = 17.07 \text{ per cent.}$$

$$\text{Calculated for } C_{44}H_{39}O_{12}N_9 + 3 C_3H_6O = 16.44 \text{ per cent.}$$

The contents of the absorption vessel showed a strong odour of iodoform.

*Molecular Weight Determination.* This was carried out by the cryoscopic method in nitrobenzene solution.

Constant for nitrobenzene 6.89.

1. Wt. of nitrobenzene, 20.0093 gr; wt. of substance, 0.1000 gr, Depression, 0.035°.
2. Wt. of nitrobenzene, 20.0093 gr; wt. of substance, 0.2440 gr, Depression, 0.085°.

Found, 984.3 and 989.0. Calculated for 2 mol. acetone, 1001.46; for 3 mol. acetone, 1059.51.

Combination of 2:4:6:2':4':6' — Hexa-nitro-diphenylamine with Crystal Violet base.

4:4':4'' Hexa-methyl-triamino-trityl — 2:4:6:2':4':6' — hexa-nitro-diphenylamine.

Molar quantities of the components were dissolved in nitrobenzene or acetone, gently heated for a short while and then precipitated with ether. On standing, long green crystals with a golden glance separated out. They were filtered off, washed with ether and purified by re-crystallisation from acetone.

Crystal violet and aurantia or the former with hexa-nitro-diphenylamine yielded the same derivative. The colour of the acetone solution

was deep violet-red with a reddish-blue fluorescence. Alkalies turned the colour blue, acids green and salt solutions precipitated the compound as a dark brown precipitate.

The compound was insoluble in water, ligroin and ether but it dissolved in the other ordinary organic solvents. In chloroform solution it yielded a crystalline precipitate with iodine. On analysis

0·1839 gr substance gave 0·0756 gr  $H_2O$  and 0·3741 gr  $CO_2$

0·1199 gr      »      » 0·0453 gr  $H_2O$       » 0·2427 gr  $CO_2$

0·1543 gr      »      » 0·0667 gr  $H_2O$       » 0·3140 gr  $CO_2$

$C_{87}H_{84}O_{12}N_9 + C_8H_6O$  require  $C = 55\cdot27$ ;  $H = 4\cdot64$ .

Found  $C = 55\cdot48, 55\cdot21, 55\cdot50$ ;  $H = 4\cdot59, 4\cdot23, 4\cdot84$ .

As for the previous compound, the acetone of crystallization was estimated separately, the temperature of the bath being kept at  $80^\circ C$  since the crystals decomposed at  $96^\circ C$ . On analysis

0·0950 gr substance required 6·00 cc of 1/100 n. iodine solution.

0·0900 gr      »      » 6·00 cc of 1/100 n.      »      »

Acetone found = 6·11 and 6·46 per cent.

Calculated for one mol. acetone, 6·68 per cent.

*Molecular Weight Determination.* (Cryoscopically in nitrobenzene.) Constant for nitrobenzene, 6·89.

Wt. of nitrobenzene, 24·2877 gr; wt. of substance, 0·1200 gr.

Depression, 0·040<sup>0</sup> C.

Wt. of nitrobenzene, 24·2877 gr; wt. of substance, 0·0981 gr.

Depression, 0·033<sup>0</sup> C.

Found, 850·6 and 842·9; calculated for  $C_{87}H_{84}O_{12}N_9 + C_8H_6O$ , 868·41.

If a chloroform solution of the product is further treated with iodine in chloroform, a poly-iodide is present in the crystalline precipitate. This poly-iodide was eventually purified and its iodine content estimated by the method of Baubigny and Chavanne

0·1076 gr substance gave 0·0791 gr  $AgI$

0·1160 gr      »      » 0·0855 gr  $AgI$

Found,  $I = 39\cdot73$  and 39·84 per cent.

Calculated for  $C_{87}H_{84}O_{12}N_9 + 3 I$ ,  $I = 38\cdot53$ .

Combination of 2:4:6:2':4':6' — Hexa-nitro-diphenyl-amine with Fuchsin base.

4:4':4'' — Triamino-trityl — 2:4:6:2':4':6' — hexa-nitro-diphenylamine.

This was prepared in an analogous way by mixing acetone solutions of the components, although the purification was more difficult. It was isolated by diluting the acetone solution, re-dissolving in chloroform and then throwing out again with petroleum ether.

The colour of the solutions is intensely dark-red, the precipitate is brownish red.

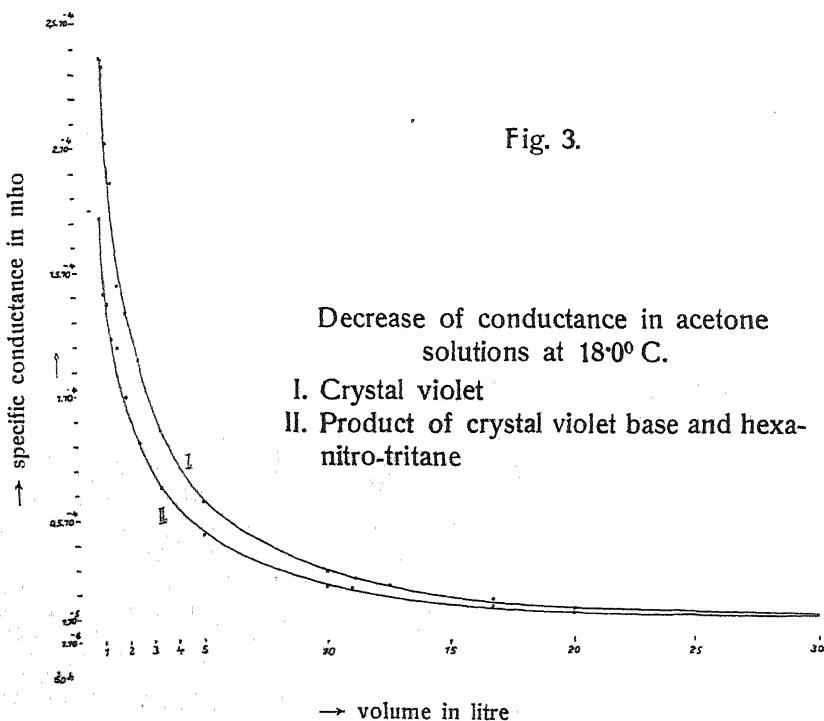
On analysis

0.0998 gr substance gave 0.1875 gr  $CO_2$  and 0.0302 gr  $H_2O$

0.1000 gr      »      » 0.1899 gr  $CO_2$     » 0.0311 gr  $H_2O$

Found,  $C = 51.25$  and  $51.79$ ;  $H = 3.39$  and  $3.49$  per cent.

Calculated for  $C_{31}H_{22}O_{12}N_9$ ,  $C = 52.22$  and  $H = 3.11$  per cent.



Conductivity-Dilution Curve of Crystal violet (I) and of the product from Crystal violet base with Hexa-nitro-tritane (II)

Initial Concentration: 1/400 n. acetone solution. Temp.: 18°  
(Fig. 3.)

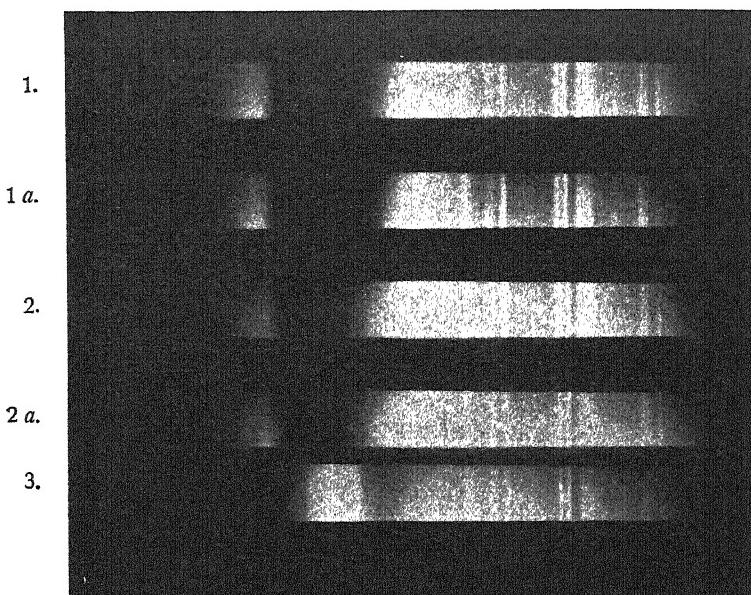
Volume	Spec. Cond.		Mol. Cond.	
	I	II	I	II
1	$2.36 \cdot 10^{-4}$	$1.72 \cdot 10^{-4}$	94.4	68.8
1.11	$2.32 \cdot 10^{-4}$	$1.62 \cdot 10^{-4}$	103.1	71.9
1.25	$2.02 \cdot 10^{-4}$	$1.47 \cdot 10^{-4}$	101.1	73.5
1.43	$1.86 \cdot 10^{-4}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$	106.4	70.3
1.66	$1.55 \cdot 10^{-4}$	$1.20 \cdot 10^{-4}$	102.9	79.7
2.0	$1.34 \cdot 10^{-4}$	$1.00 \cdot 10^{-4}$	107.2	80.0
2.5	$1.15 \cdot 10^{-4}$	$0.815 \cdot 10^{-4}$	115.0	81.5
3.33	$8.64 \cdot 10^{-5}$	$6.36 \cdot 10^{-5}$	115.1	84.71
5.0	$5.81 \cdot 10^{-5}$	$4.46 \cdot 10^{-5}$	116.2	89.2
10.0	$3.00 \cdot 10^{-5}$	$2.40 \cdot 10^{-5}$	120.0	96.0
11.1	$2.72 \cdot 10^{-5}$	$2.34 \cdot 10^{-5}$	120.9	104.0
12.5	$2.44 \cdot 10^{-5}$	—	122.0	—
16.67	$1.84 \cdot 10^{-5}$	$1.61 \cdot 10^{-5}$	122.7	107.3
20.0	$1.49 \cdot 10^{-5}$	$1.31 \cdot 10^{-5}$	119.2	105.0
25.0	—	$1.24 \cdot 10^{-5}$	—	124.0
50.0	$5.2 \cdot 10^{-6}$	$6.1 \cdot 10^{-6}$	104.0	122.0
100.0	$2.7 \cdot 10^{-6}$	$4.9 \cdot 10^{-6}$	108.0	196.0

### Absorption of the product from Crystal Violet Base and Hexa-nitro-diphenylamine and the super-posing of their optical Components.

The products from crystal violet base and the nitro-bodies are found to be dyestuffs; evidently the nitro-group replaces the chlorine atom in the crystal violet. Since the anionic component shows absorption as well as the kation, an optical synthesis was attempted by putting solutions of crystal violet and the ammonium salt of the hexa-nitro-diphenylamine (Aurantia) behind one another for examination.

A spectrograph was used for measuring the absorption; the source of light was a carbon arc lamp. Two dishes of 30 cc capacity were filled with the two dyestuffs and the absorption spectrum was photographed (1) and (2). The two solutions were then mixed and the resulting solution was divided between the two dishes and another exposure was made (1a) and (2a). The first experiments were made with 1/800 normal solutions and the second with 1/1600 normal. The exposures were 18 minutes and 12 minutes respectively.

Fig. 4.



## Absorption spectra of:

1.  $\frac{1}{8000}$  n. solutions of crystal violet base and aurantia superposed ;
- 1a. the solutions mixed. Exposure in 1. and 1a. 18 min.
2.  $\frac{1}{16000}$  n. solutions of crystal violet base and aurantia superposed ;
- 2a. the solutions mixed. Exposure in 2. and 2a. 12 min.
3. Source of light, exposed 2 secs.

Finally the spectrum of the source of light (2 secs. exposure) was taken for comparison (3).

*Received Feb. 20th, 1931.*

*The Organic Laboratory of the Chemical Institute, The King Alexander University,  
Ljubljana, Jugoslavia.*

## Bibliography.

- <sup>1)</sup> H. Wieland. *Ber.*, 1915, 48, 1082. — <sup>2)</sup> Kehrmann u. Wentzel, *Ber.*, 1901, 34, 3815. Norris and Sander, *Amer. Chem. Journ.*, 1901, 25, 54. — <sup>3)</sup> *Ber.*, 1902, 35, 1195 and subsequent communications. — <sup>4)</sup> W. Schlenk and R. Ochs. *Ber.*, 1916, 49, 608. — <sup>5)</sup> H. Wieland, E. Pope and H. Seefried. *Ber.*, 1922, 55, 1822. — <sup>6)</sup> *J. pr. Chem.*, 1925, 109, 273. — <sup>7)</sup> *Ber.*, 1915, 48, 1094. — <sup>8)</sup> *Ber.*, 1919, 52, 893. — <sup>9)</sup> *Ber.*, 1900, 33, 282.

## THE CATALYTIC REDUCTION OF BENZIDINE

by F. BALAŠ and P. ŠEVČENKO.

In the course of investigations (to be published later) of the properties of alicyclic compounds derived from biphenyl the need occurred of preparing, as initial raw material, a larger quantity of benzidine hydrogenated in both rings (perhydrobenzidine).

To this purpose a very active catalytic reduction method was applied, yet, on moderating the conditions of the reaction. The results obtained and described in the experimental part of this paper indicate that even this moderate mode of procedure effects a considerable decomposition of the substance, partly by elimination of the amino groups, partly by union of the residues to polynuclear complexes. The amount of the ammonia evolved in the reaction, and the ratio of the simple and the condensed products differed in the various experiments depending, probably, according to the hitherto experiences, like in the hydrogenation of aniline (cf. Skita and Berend, *Ber.* 1919, p. 1519), on the concentration of the solution, on the temperature and on the degree of dissociation of the medium.

From aniline, at a low temperature and a high concentration of the hydrogen ions, mainly cyclohexylamine is formed, at high temperatures and a low concentration of the hydrogen ions the chief product is the condensed dicyclohexylamine. In our case, it was not possible to follow the procedure used by Skita and Berend in the hydrogenation of aniline, and to apply a strongly acid reaction by addition of hydrochloric acid because benzidine is precipitated as hydrochloride from its solution in the acetic acid whereby the homogeneous colloidal state is disturbed. Hence it follows that, even for this reason, in the hydrogenation of benzidine the possibility is given for the easy formation of high molecular condensation products prevailing over the monomolecular products.

The condensation takes place, most likely, first by elimination of one molecule of ammonia from two molecules of benzidine. The produced bimolecular compound containing 4 nuclei can undergo

further condensation to compounds of a still higher molecular weight or its molecule can be diminished by the loss of one or both amino groups.

It was impossible to identify individual compounds in the mixture of amorphous high molecular products (the theoretical mol. weight of the simplest compound is over 360) which did not yield any crystalline derivatives and, very likely, contained the nitrogen in the imino group being devoid of pronounced basic properties.

### Experimental.

*The catalytic reduction of benzidine.* A warm solution of 10 g of benzidine (pro analysi Merck recrystallized from hot water) in 150 cc of glacial acetic acid was mixed with about 120 cc of a colloidal solution containing 2 g of platinum,<sup>1)</sup> and shaken in a hydrogenation flask with hydrogen under a pressure of about 0·1 at.<sup>2)</sup>

During the hydrogenation the solution was heated to 50° C. The 6 mols of hydrogen necessary for a complete reduction of benzidine (in our working conditions about 6600 cc) were absorbed, as an average of repeated experiments, in about 18 hours.

Hereafter the hydrogenation mixture was freed from the acetic acid and from water by distillation under diminished pressure, and the thick slimy residue was dissolved in absolute alcohol whereby the platinum colloid was coagulated and could be separated by filtration and washed with alcohol.

From the filtered alcoholic solution of the reaction products, after partial removing of the alcohol by vacuum distillation, upon addition of a diluted sodium hydroxide solution a *mixture of the condensed bases* separated in flocks which were filtered off and washed with diluted alcohol.

The second filtrate was freed almost entirely from alcohol by vacuum distillation, the residue was mixed with a large amount of water and extracted repeatedly with ether. The ethereal solution was dehydrated with anhydrous sodium sulphate, the ether driven off, and the residue further distilled in a high vacuum. The distillate, possessing a characteristic smell, formed a thick nearly colourless oil

<sup>1)</sup> The solution prepared according to the well known method of Skita (cf. J. Stukart, Dissert. Karlsruhe 1914 and C. Fehr, Dissert. Freiburg in Br. 1919) contained for 1 g of platinum 3 g of gum arabic and 1 g of gelatine.

<sup>2)</sup> The apparatus employed and the preparation of pure hydrogen have been already described in Collection I (1929) p. 659.

solidifying rapidly into a white crystalline substance (*the crude perhydrobenzidine*).

*The mixture of the condensed products* after drying in a vacuum formed a light gray amorphous solid substance which decomposed without melting on determination of the melting point. On exposure to air it soon changes to a brown red resin. It is comparatively easily soluble in alcohol, less soluble in chloroform and difficultly soluble in ether.

It does not crystallize from the common solvents but retains tenaciously the solvents and can therefore only with difficulty be obtained in a thoroughly dry state. It possesses a slightly alkaline reaction and dissolves difficultly in acids. On distillation in a high vacuum it decomposes entirely.

When neutralizing the acid solution of the hydrogenation products the escaping of ammonia was observed the amount of which was determined, like in the Kjehldal method, on distilling the contents of the hydrogenation flask with addition of caustic soda and trapping the liberated ammonia in 100 cc of *N*-sulphuric acid. For back-titration of the remaining free acid 35·7 cc of *N*-sodium hydroxide solution were consumed corresponding to over 60 per cent of ammonia eliminated from 10 g of benzidine in the hydrogenation with simultaneous formation of high molecular condensed nitrogen products.

The formation of the expected hydrocarbon — dicyclohexane — could not be evidenced by distillation of the neutralized mixture with steam.

*The properties of the perhydrobenzidine.* The crude perhydrobenzidine obtained in the single hydrogenations was refined by redistillation in a high vacuum from a small Ladenburg flask.

The initial small fraction boiling between 110 and 120° C at a pressure of 0·8 mm *Hg* was obtained as a viscous colourless oil. On cooling the fraction for the most part solidified to crystals leaving an amount of oil too small for further examination. The crystalline portion after losing the remaining oil on a porous plate possessed a melting point of 56—58° C.

The bulk of the substance (the medium fraction) passed over without decomposition at 120° C and a pressure of 0·8 mm *Hg*. During the distillation the substance solidified already in the receiver and on cooling formed a solid body entirely free from oily parts. In the distilling flask there remained but a small amount of non-volatile brown products.

The pure perhydrobenzidine obtained from the medium fraction in the form of white shining scales melting at 59° C possessed a rather intense smell resembling that of piperidine. It is very unstable in air turning yellow-brown. Excluded from air it is comparatively stable; in entirely filled air-tight bottles the crystals remain pure white even after months.

Red litmus paper moistened with alcohol turns blue on contact with the substance which appears therefore to be a strong base. It is easily soluble in ethyl alcohol and methyl alcohol, less soluble in ether, chloroform and benzene, very slightly soluble in water, but dissolves readily in the solutions of organic and inorganic acids. No crystalline salts could be obtained. Its solutions are especially liable to the action of oxygen and of carbon dioxide in the air and can hardly be brought to crystallization.

Analysis of the substance distilled in a high vacuum:

Substance	0·1189:	$CO_2$	0·3192;	$H_2O$	0·1307
	0·1069:		0·2879		0·1188
	0·0868:		0·2329		0·0959
	0·0858:		0·2307		0·0954
	0·1219:	$N$	15·4 cc (19° C, 749 mm)		
	0·1167:		14·9 cc (20·5° C, 746 mm)		

Calculated for $C_{12}H_{24}N_2$ :	$C$	73·39;	$H$	12·33;	$N$	14·28
found:		73·25		12·30		
		73·48		12·43		
		73·21		12·36		
		73·36		12·44		
		—		—		14·31
		—		—		14·30

Determination of the molecular weight by the method of Rast:

camphor	0·0975;	0·0317
substance	0·0113;	0·0068
$\Delta$	23·5°;	43°

Mol. weight found: 197; 199·5  
calculated for  $C_{12}H_{24}N_2$  196·2

As compared with benzidine which is characterized by several very sensitive colour and precipitation reactions e. g. with sulphuric acid, with potassium dichromate, with bromine water and carbon disulphide, perhydrobenzidine does not yield any of these reactions, for

a) its sulphate is not precipitated from the solution being easily soluble

b) with potassium dichromate only a slight yellow-green colour is produced

c) with bromine water a slight turbidity is formed disappearing on addition of more bromine water.

## The salts of the perhydrobenzidine.

*Dihydrochloride* was prepared by passing dry hydrogen chloride into a solution of perhydrobenzidine in anhydrous ether. The solution was protected from the access of humidity by a tube with calcium chloride. The clear solution soon became turbid and in a short time a copious white precipitate was formed. After no more precipitate was separating by the current of hydrogen chloride, the product was filtered off, washed with anhydrous ether, and dried in a desiccator over calcium chloride. The dihydrochloride of perhydrobenzidine forms a white amorphous powder which on heating is coloured brown at  $260^{\circ}\text{C}$  and decomposes at  $290^{\circ}\text{C}$ . In the common organic solvents (alcohol, ether, chloroform, benzene, ethyl acetate) it is almost insoluble. It is unstable on the air and could not be recrystallized from any solvent on account of its slight solubility.

#### **Analysis:**

Substance 0·1204: *AgCl* 0·1290

Calculated for  $C_{12}H_{24}N_2 \cdot 2 HCl$ : 26.51 Cl  
found: 26.35 Cl

*Dipicrate.* A solution of 0·92 g of perhydrobenzidine in absolute alcohol was introduced successively and on shaking into a hot solution of 2·2 g (= 2 mols) of picric acid in the same solvent, and the mixture was heated hereafter for about 10 minutes on a water bath. On cooling the content of the flask solidified for the most part to crystals of the picrate. After recrystallization from absolute alcohol the picrate formed druses of lustrous needles of intense red colour which became brown at 235° C and decomposed over 247° C with explosion. The picrate is little soluble in cold absolute alcohol or ethyl acetate, better on heating. Analysis of the product dried without heating in a vacuum for several hours:

Substance 0·1210:  $N$  18·25 cc (20·5° C., 752 mm)

Calculated for dipicrate  $C_{24}H_{80}N_8O_{14}$ : 17.13 N,  
found: 17.03 N.

The substance explodes easily, and the precaution is necessary therefore in the analysis to mix it with much powdered copper oxide and to carry on the combustion very slowly.

The investigation of the properties and reactions of perhydrobenzidine is prosecuted further.

*The Institute of Organic Chemistry  
Charles University, Prague.*

#### Summary.

The properties of a new crystalline alicyclic compound: the perhydrobenzidine  $C_{12}H_{24}N_2$  and of some of its salts (dihydrochloride, dipicrate) are described.

The compound has been prepared by catalytic reduction of benzidine with hydrogen and a colloidal solution of platinum.

---

J. ŠMÍDA:

BIBLIOGRAPHIE DES                    BIBLIOGRAPHY  
PUBLICATIONS CHIMIQUES            OF CZECHOSLOVAK  
TCHÉCOSLOVAQUES.\* )            CHEMICAL PUBLICATIONS.\* )

- J. Baborovský: The life of Professor Francis Wald. *Collection* 1931, 3, 3.
- J. Baborovský: František Wald. *Chem. Obzor* 1930, 5, 281., *Chem.-Ztg.* 1930, 54, 905.
- J. Baborovský and A. Wagner: Electrolytic transference of water in decinormal solutions of hydrochloric and hydrobromic acids and in normal solution of potassium iodide. *Collection* 1931, 3, 53.
- F. Běhounek: Gamma rays of potassium. *Nature* 1930, 126, 243.
- J. Bělehrádek: Can the formula of Arrhenius be used in biology? *Protoplasma* 1928, 5, 310.
- E. Bureš et J. Kovařovičová: Sur le comportement de acétyl-p-phénétidine vis-à-vis du chlore et du brome. *Čas. čsl. lékárnictva* 1930, 10, 197, 233.
- E. Bureš et H. Mládková: L'huile des semences de la nigelle cultivée. *Čas. čsl. lékárnictva* 1930, 10, 317.
- E. Bureš et B. Šusterová: L'huile des semences de pivoine. *Čas. čsl. lékárnictva* 1930, 10, 293, 323.
- B. Brauner: Kekule and Kolbe. *Nature* 1930, 126, 12.
- R. Brdička: Investigations on the constitution of the aqueous pink and the blue cobaltous chloride solutions. — Part II. — Spectrometric research. *Collection* 1930, 2, 545.
- R. Brdička: The deformability of ions. (A lecture) *Chem. listy* 1930 24, 374, 398.
- V. Čupr: Hydrolysis of beryllium and aluminium salts derived from strong acids. *Pub. Fac. Sci. Univ. Masaryk* 1931, No 133.
- V. Čupr and O. Viktorin: Measurement of hydrolysis of zinc and cadmium sulphate by means of the hydrogen and quinhydrone electrodes. *Pub. Fac. Sci. Univ. Masaryk* 1931, No 134.

---

\* ) Voir la page 188 du tome 1. de ce journal.

\* ) See p. 188 of Vol. 1. of this journal.

- J. Dědek: Průběh prvé saturace. I. Roztoky cukru a vápnia. (Verlauf der ersten Saturation. Lösungen von Zucker und Kalk.) *Listy cukrovar.* 1930, 48, 404, *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 54, 463.
- J. Dědek a F. Dolák: Adsorpce na nerozpustné soli vápenaté. (Adsorption auf unlösliche Kalksalze.) *Listy cukrovar.* 1930, 48, 451. *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 54, 507.
- J. Dědek a J. Vašátko: Kysličník uhličitý při saturaci. II. Účinek reakčního prostředí na hydrataci  $CO_2$  v alkalických roztocích. (Kohlensäure bei der Saturation. II. Einwirkung des Reaktionsmediums auf die Hydratation von  $CO_2$  in alkalischen Lösungen.) *Listy cukrovar.* 1930, 48, 593, *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 55, 43.
- G. Diehn: Příspěvek k zadinové práci. (Ein Beitrag zur Nachprodukten-Arbeit.) *Listy cukrovar.* 1930, 49, 181, *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 55, 75.
- J. Dubský: Selbsttätige Filtrationsapparate. Leipzig, Georg Thieme, 1931, pp. 32.
- J. Dubský: Die Entwicklung der organischen Mikroelementaranalyse. *Chem. Weekblad* 1931, 28, 46.
- J. Dubský et M. Kuraš: Sel de nickel-III de la benzamidoxime. *Chem. Listy* 1930, 24, 464.
- J. Dubský et A. Okáč: Sur la recherche du magnesium au moyen de colorants. *Chem. Listy* 1930, 24, 492.
- F. Ducháček: Světem enzymů. (The world of enzymes.) Inaugural oration of the Rector of the České vys. učení technické v Brně, Nov. 8th 1930.
- F. Feigl und J. Tamchyna: Eine komplexchemische Methode zur Bestimmung von Silber. *Ber.* 1929, 62, 1897.
- J. Frejka et L. Zahlová: Quelques combinaisons des sels de cobalt et de nickel avec le 2,3-diaminobutane. *Collection* 1930, 2, 639.
- J. Formánek: Burette for determination of unsaturated and aromatic hydrocarbons. *Chem. Obzor* 1930, 5, 224, *Chem.-Ztg.* 1930, 54, 908.
- A. Glazunov: Sur la question d'élimination des résidues ultimes d'oxygène de l'acier au moyen de sodium métallique. *Chim et Ind.* 1930, 23, No 3 bis, p. 309.
- A. Glazunov: On the nature of a crystallisation centre. *Collection* 1931, 3, 76.
- A. Glazunov and K. Rösner: Kathodic deposit as function of exterior factors in the instance of zinc sulphate solutions. *Chem. Obzor* 1930, 5, 221, 253.
- J. Hampl: Refractometric determination of the sugar content in mangold for selection purposes. *Věstník čsl. Akad. Zeměd.* 1929, 5, 846.

- A. Hamsík: Combinaisons complexes de l'hématine et des hémines. *Pub. Fac. Méd. Brno* 1930, Sign. A 85.
- A. Hamsík: Über Additionsvermögen des Hämatins. *Z. physiol. Chem.* 1930, 190, 199.
- R. C. Henninger: Kritické studie o sušení řízků kouřovými plyny. (Kritische Studie über eine Abgas-Schnitzeltrocknungsanlage.) *Listy cukrovar.* 1930, 48, 754, *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 54, 696.
- P. Herasymenko: Adsorption phenomena occurring during anodic oxidation of formic acid. *Ukraine Chem. J.* 1929, 4, 439.
- P. Herasymenko und J. Šlendyk: Wasserstoffüberspannung und Adsorption der Ionen. *Z. phys. Chem. Abt. A* 1930, 149, 123.
- J. Herites: L'essai du carbure de calcium et les normes tchécoslovaques. *Chem. Listy* 1930, 24, 493.
- F. Herles: Správné a rychlé stanovení cukernatosti řep a řízků pomocí jemné kaše, získané Herlesovým lisem. (Richtige und schnelle Bestimmung des Zuckergehaltes in Rübenschlitten mit Hilfe von unter Anwendung der Herlesschen Presse gewonnenem feinem Rübenbrei). *Listy cukrovar.* 1930, 49, 10, *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 55, 31.
- F. Herles: Stanovení kvocientu čistoty řepových šťáv. (Bestimmung des Reinheitsquotienten der Rübensaft.) *Listy cukrovar.* 1930, 49, 139, *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 55, 139.
- J. Heyrovský: L'applicabilité de la méthode polarographique à la chimie pratique. (Conférence). *Chem. Listy.* 1930, 24, 419, 447.
- J. Heyrovský and M. Dillinger: Polarographic studies with the dropping mercury cathode. — Part XV. — Positive and negative maxima on current-voltage curves. *Collection* 1930, 2, 626.
- J. Heyrovský and V. Nejedlý: Polarographic studies with the dropping mercury cathode. — Part XVII. — The reduction of nitric oxide and the estimation of nitrites. *Collection* 1931, 3, 126.
- B. Hlavica: Catalytic hydrogenation of low-temperature tars and their principal components. *Chem. Obzor* 1930, 5, 263, 286, 313.
- J. Horel: A lichen, occurring in Czechoslovakia, as raw material of French establishments for the manufacture of essential oils and perfumes. *Chem. Obzor* 1930, 5, 322.
- V. Hovorka: Sur la réaction entre l'acide iodique (les iodates alcalins) et les acides hypophosphoreux, phosphoreux ou leurs sels. I. *Collection* 1930, 2, 559; II. *ibid.* 1930, 2, 609.
- L. Chudožilov: Ein neuer Typus des verkürzten Manometers. *Z. anal. Chem.* 1930, 82, 68.

- Q. Jedlička: Konduktometr v praksi. (Das Konduktometer in der Praxis.) *Listy cukrovar.* 1931, 49, 215, *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1931, 55, 227.
- A. Jílek et J. Kofa: Dosage pondéral du glucinium au moyen du carbonate d'hydrazine. *Collection* 1930, 2, 571, *Chem. Listy* 1930, 24, 485.
- A. Jílek et J. Lukas: Sur le dosage pondéral de l'aluminium au moyen du carbonate d'hydrazine. *Chem. Listy* 1930, 24, 365.
- L. Karas: Objemy cukerných roztoků při různých teplotách. (Volumen von Zuckerlösungen bei verschiedenen Temperaturen.) *Listy cukrovar.* 1930, 49, 39, *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 55, 15.
- V. Konn: Vliv zplodin kvašení dextranového (Leukonostoc mesenterioides) na čerění a saturaci. (Der Einfluss der Produkte der Dextransäuerung auf die Scheidung und Sättigung der Säfte.) *Listy cukrovar.* 1930, 48, 563, *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 55 131.
- O. Kopecký et V. Almendinger: L'azot dans les graines du pois. *Věstník Čsl. Akad. Zeměd.* 1929, 5, 551.
- O. Kopecký et V. Almendinger: L'azot dans les graines du maïs. *Ibid.* 1929, 5, 549.
- F. Kryž: Výpočet složení řepní šťávy a jiné otázky řepního rozboru. (Die rechnerische Ermittlung der Rübensaftzusammensetzung und sonstige Fragen der Rübenanalyse.) *Listy cukrovar.* 1930, 49, 195, *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 55, 60.
- F. Kryž: Výtěžky suché drti a specifická váha vlhké a suché drti. (Ausbeuten an Trockenpülpe und spezifische Gewichte der Feucht- und Trockenpülpe.) *Listy cukrovar.* 1931, 49, 284, *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 55, 128.
- J. Křepelka et O. Tomíček: Sur l'oxydabilité de la glycérine. *Čas. čsl. lékárnictva* 1930, 10, 266.
- A. Kříž: L'oeuvre scientifique de F. Wald. *Chem. Listy* 1931, 25, 5.
- A. Kříž: F. Wald's theory of phases and of chemical stoichiometry *Collection* 1931, 3, 9.
- A. Kříž and F. Pobořil: On the constitution of the *Fe—C—Si* system. — Part II. — Section through the tridimensional diagram at 8% Si. *Collection* 1931, 3, 61.
- V. Kubelka: Emulsions and their industrial applications. (A lecture.) *Chem. Listy* 1930, 24, 325, 354, 372.
- J. Kulman: Expériences analytiques sur le contrôle des farines importées en Tchécoslovaquie. *Chem. Listy* 1931, 25, 53.
- M. Landová: Analyse de l'asphalte provenant de Strečno en Tchécoslovaquie. *Chem. Listy* 1930, 24, 461.

- S. Landa et R. Riedl: Synthèse de quelques isoparaffines élevées. *Chem. Listy* 1930, 24, 391.
- J. Lukas et A. Jílek: Sur le dosage pondéral au moyen du carbonate d'hydrazine de l'aluminium en présence de manganèse. *Chem. Listy* 1931, 25, 1.
- J. Lukas et A. Jílek: Sur le dosage pondéral au moyen du carbonate d'hydrazine de l'aluminium en présence de fer. *Chem. Listy* 1931, 25, 25.
- B. Maláč: Vorschlag einer neuen Methode zur Bestimmung der Adsorptionskapazität des Mineralanteiles neben dem organischen Anteil im Adsorptionskomplex des Bodens. *Věstník Čsl. Akad. Zeměd.* 1930, 6, 1063.
- J. Milbauer: Study on manufacture of vegetable coal. *Chem. Obzor* 1930, 5, 185.
- J. Milbauer: Contribution à la connaissance de la corrosion du fer par le tétrachlorure de carbone. *Collection* 1931, 3, 73.
- T. Nemes: Die Entfernung einiger löslichen aliphatischen fett-sauren Kalksalze aus der Lösung bei der Saturation. *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 55, 159.
- A. Němec: Zur Bestimmung der wurzellöslichen Bodenphosphorsäure nach der Keimpflanzmethode. *Z. Pflanz. Düng.* 1930, Abt. A 16, 354.
- A. Němec, J. Laník et A. Koppová: Méthode colorimétrique pour déterminer rapidement l'acide phosphorique du sol, soluble à l'acide citrique. *Compt. rend.* 1930, 191, 69.
- K. Petrlík: Le carburant national sur la base d'alcool absolu. *Chim. et Ind.* 1930, 23, No 3 bis, 275.
- L. Pik: Influence de la pasteurisation sur la conservation du beurre. *Chem. Listy* 1930, 24, 396.
- V. Podroužek: La solution colloïdale du carbone élémentaire. *Chim. et Ind.* 1930, 23, No 3 bis, 355.
- V. Podroužek: L'application de la théorie des émulsions dans l'industrie chimique. *Ibid.* 357.
- J. Prášek: A study of peraluminates of alkali and alkaline earth metals. *Collection* 1930, 2, 653.
- V. Prelog: Sur la préparation de quelques acides gras diméthylamines. *Collection* 1930, 2, 712.
- O. Pročke: A contribution to the volumetric estimation of mercury. *Collection* 1930, 2, 593, *Čas. čsl. lékárnictva* 1930, 10, 261, 289, 326.
- J. Pucherna: Působení necukrů v rafinádách na výsledky karame-ličního testu. (Die Einwirkung der Nichtzuckerstoffe in Raffi-

- naden auf die Ergebnisse des Karamelisationstestes.) *Listy cukrovar.* 1930, 49, 13; *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 55, 143.
- J. Pucherna: K otázce použitelnosti konduktometrických metod k oficielnímu stanovení popela v surových cukrech. (Zur Frage der Anwendbarkeit der konduktometrischen Methoden zur offiziellen Aschebestimmung in Rohzuckern.) *Listy cukrovar.* 1930, 49, 161; *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1931, 55, 205.
- O. Quadrát: Sur l'activité du professeur F. Wald en chimie analytique. *Collection* 1931, 3, 49.
- A. Regner: Nouvelle modification de l'appareil Le Chatelier-Browniewski. *Collection* 1931, 3, 103.
- Z. Rektorič: Contribution à l'étude du dosage des alcaloïdes par l'acide silicotungstique. *Čas. čsl. lékárnictva* 1931, 11, 2, 33.
- A. F. Richter: Die Modifikationen des Protoporphyrins und Protohämims. *Z. physiol. Chem.* 1930, 190, 21.
- A. F. Richter: Sur les modifications des protohémines préparées à partir des protoporphyrines analytiques. II. *Pub. Fac. Méd. Brno* 1930, Sign. A 83.
- F. Schacherl: Influence of nitrogen peroxide on the glow of phosphorus. *Collection* 1930, 2, 665; *Pub. Fac. Sci. Univ. Masaryk* 1931, No 132.
- O. Schäffer: Zwei Geräte zur rascheren Ausführung von Analysen im Zuckerfabrikslaboratorium. *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 54, 630.
- J. Smolej: Polarographic studies with the dropping mercury cathode. — Part XVI. — The electroreduction of acetaldehyde. *Collection* 1930, 2, 699.
- L. Smolík: The amount of the electro-dialysable bases in our soils. *Věstník Čsl. Akad. Zeměd.* 1930, 6, 645.
- V. Staněk: O isolaci cholinu z melasy. (Über die Isolierung des Cholins aus der Melasse.) *Listy cukrovar.* 1930, 49, 135; *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 55, 103.
- V. Staněk a A. Pavlas: O levném přístroji k rychlému určení cukru ve vyslazených řízkách. (Ein billiger Apparat zur schnellen Bestimmung des Zuckergehaltes in ausgelaugten Schnitzeln.) *Listy cukrovar.* 1930, 49, 101; *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 55, 175.
- J. Stoklasa: Die Assimilation des Kohlendioxydes unter dem Einflusse der Radioaktivität im Laufe der vegetativen Entwicklung der chlorophyllhaltigen Zelle. *Biochem. Z.* 1930, 224, 102.
- J. Svoboda: Sur le miel hawaïen. *Chem. Listy* 1930, 24, 462.
- K. Šandera: Problém jednotné metodiky konduktometrického stanovení solí (popela) v surovém cukru I., II. (Das Problem der ein-

- heitlichen Methodik der konduktometrischen Salz- [Asche-] Bestimmung in Rohzucker I., II.) *Listy cukrovar.* 1930, 49, 21, 151; *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1931, 55, 199, 215.
- K. Šandera: Poznámky k metodice konduktometrické analytiky v cukrovarnictví. (Bemerkungen zur Methodik der konduktometrischen Analytik in der Zuckerfabrikation.) *Listy cukrovar.* 1930, 48, 737; *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 55, 90.
- K. Šandera: Measurements of interface electrical conductivity. *Collection* 1931, 3, 96.
- K. Šandera, P. Pavlas a A. Růžička: Zabarvování šfav v odparovacích stanicích různých systémů. (Verfärbierung der Säfte in Verdampfstationen verschiedener Systeme.) *Listy cukrovar.* 1930, 48, 436; *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 55, 9.
- K. Šandera a V. Preininger: Konduktometrický obraz konce saturace při přesaturování. (Das konduktometrische Bild der Saturationsbeendigung bei Übersaturieren.) *Listy cukrovar.* 1930, 48, 443; *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 55, 115.
- K. Šandera a C. A. Růžička: Měření objektivním fotokolorimetrem. (Messungen mittels des Objektiv-Photokolorimeters.) *Listy cukrovar.* 1930, 48, 629; *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 54, 33.
- A. Šimek and J. Šmidá: A note on the dissolution of carbon dioxide in fused tellurium. *Collection* 1931, 3, 93.
- J. Špinka: Fabrication de l'acide salicylique et de ses dérivés. (Conférence.) *Čas. čsl. lékárnictva* 1930, 10, 329.
- J. Štefl: Conditions de décomposition de l'extrait surrénal en solution. *Compt. rend. Soc. Biol.* 1930, 103, 647.
- J. Štefl: Sur les substances extraites des glandes surrénales au moyen du peroxyde d'hydrogène. *Ibid.* 1930, 103, 650.
- J. Šula: Darstellung einiger Blutfarbstoffderivate. *Z. physiol. Chem.* 1930, 188, 274.
- J. V. Tamchyna: Réaction sensible du molybdène. *Chem. Listy* 1930, 24, 465.
- O. Tomíček et O. Pročke: Sur la recherche de la pantopone dans le sirop sulfogaïacolique. *Čas. čsl. lékárnictva* 1930, 10, 239.
- O. Tomíček et O. Pročke: Études mercurimétriques. *Collection* 1931, 3, 116.
- F. Toul: Sur la limite de l'action insecticide de l'ozone. *Čas. čsl. lékárnictva* 1930, 10, 264.
- T. Vacek: Mesure de la décomposition de l'adrénaline dans le sang au moyen du pouvoir de dissociation de l'adrénaline. *Compt. rend. Soc. Biol.* 1930, 103, 652.

- J. Vácha: Adsorpce z cukerných roztoků. I. Uhli. Adsorpce sacharosy v metodice suspensní. (Adsorption aus Zuckerlösungen. I. Kohle. Adsorption der Saccharose in suspensiver Methodik.) *Listy cukrovar.* 1930, 48, 661; *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 55, 123.
- F. Valentin: Sur une nouvelle forme des deux rhamnites antipodes. *Collection* 1930, 2, 689.
- J. Vašátko: Zkouška účinnosti aktivního uhlí při užití filtračního aparátu Linsbauer-Vašátkova. (Das Prüfen der Wirksamkeit von Aktivkohle bei Verwendung des Filtrationsapparates von Linsbauer-Vašátko.) *Listy cukrovar.* 1930, 48, 89; *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 54, 515.
- J. Vašátko: Vliv průtokové rychlosti na odbarvení roztoků cukru vrstvou aktivního uhlí. (Einfluss der Durchflussgeschwindigkeit auf das Entfärben von Zuckerlösungen durch eine Schicht Aktivkohle.) *Listy cukrovar.* 1930, 48, 137; *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 54, 531.
- J. Vašátko a J. Vácha: Adsorpce z cukerných roztoků. II. Adsorpce vody. (Adsorption aus Zuckerlösungen. II. Adsorption von Wasser.) *Listy cukrovar.* 1931, 49, 1; *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1931, 55, 183.
- J. Velíšek: Sur les électrodes de 3ième ordre. (Conférence.) *Chem. Listy* 1930, 24, 443.
- J. Velíšek et K. Svencon: Sur l'électrode de calcium de 3ième ordre de Luther. *Chem. Listy* 1930, 24, 467.
- J. Velíšek and A. Vašíček: A contribution to the study of electro-osmosis and electrolytic transference in aqueous solutions. *Collection* 1931, 3, 111.
- V. Veselý: Sur la composition de la stéarine et de l'oléine industrielles. *Chim. et Ind.* 1929, 22, 681.
- V. Veselý: Unification des méthodes officielles d'analyse des corps gras. *Chim. et Ind.* 1930, 23, No 3 bis, 455.
- V. Veselý et L. K. Chudožilov: Sur les acides gadoléique et sélacholéique synthétiques. *Chem. Listy* 1930, 24, 341, 369.
- V. Veselý et M. Jakeš: Remarques sur la nomenclature des Lipides. *Bull. Soc. Chim. biol.* 1930, 12, 128.
- V. Veselý, F. Štursa, H. Olejníček et E. Rein: Sur quelques dérivés dinitrés et quelques dérivés bromés du 1-méthynäftalène. *Chem. Listy* 1930, 24, 413.
- R. Vondráček: Úvod do metalografie, II. přeprac. a rozšíř. vyd. (An introduction to metalgraphy, 2. ed. enlarged and revised.) *Čes. Matica technická*, Praha, 1930, 35, No 153, pp. VII and 135.
- R. Vondráček: Quelques notes relatives à la normalisation des méthodes pour essayer le carbure de calcium. *Chem. Listy* 1931, 25, 10.

- R. Vondráček et L. Mosenz: Détermination des propriétés hygroscopiques du charbon. *Collection* 1931, 3, 81.
- J. Vondrák: Vysýchání řepové kaše při úpravě vzorku k rozboru a zvýšené digesce tím způsobené. (Über die Erhöhung der Digestionsergebnisse durch Eintrocknen des Rübenbreies.) *Listy cukrovar.* 1930, 48, 447, *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 54, 499.
- J. Vondrák: Složení šťav a průběh kampaně 1929/30. (Die Zusammensetzung der Säfte und der Kampagneverlauf 1929/30.) *Listy cukrovar.* 1930, 48, 423, *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930, 54, 491.
- E. Votoček: Chemie organická, II. vyd., II. díl. (Chimie organique, deuxième édition, deuxième volume. Les composés cycliques.) Publié par la Čsl. Společnost chemická, Praha 1930.
- E. Votoček: Étude des groupements osazonogènes. *Collection* 1930, 2, 681.
- F. Wald: Foundations of a theory of chemical operations. *Collection* 1931, 3, 32; *Sborník přírodovědecký II. tř. České Akad. věd a umění* 1929, 6, pp. 13.

## NEW BOOKS.

V. Sázavský a K. Šandera: *Cukrovarnická analytika*. 1930. (Analytical methods of sugar industry. A laboratory manual and an outline of the physical and chemical control in sugar-works.) pp. 406, published by the Ústřední Spolek čsl. průmyslu cukrovarnického, Prague; printed by Průmysl. tiskárna; price Kč 150.

The scope of this excellent manual far exceeds the usual contents of the current hand-books of commercial sugar analysis like that by Frühling-Rössing, C. A. Browne, F. G. Wiechmann, K. C. Neumann etc., and is indicated by the authors in the preface in which they emphasize the role accruing in a rational management of the sugar-works to the careful examination of all the possible causes of loss, and to the thorough analysis of the technical balance of the procedure which make indispensable a complete and critical knowledge of the methods of sampling, of the chemical and physico-chemical examination, of the apparatus employed, and of the practical control of the factory operations.

At the same time the manual has to serve as a basis for further research to sugar chemists, and, for this purpose, most valuable introductory historical reviews, critical remarks and numerous references to the literature accompany each chapter. Much of the valuable character of the book is due to the happy combination of the two authors, one being a renowned man of the industry, the other a prominent member of the staff of the Research Institute of the Czechoslovak Sugar Industry and a pioneer in the field of the application of physico-chemical methods in the control of sugar-works operations.

The contents of the book may be summarized as follows: Part I deals with the modern outfit of a model laboratory and with the organization of the laboratory work, including the forms for recording daily laboratory results and operation data, suggestions for the computation and graphic expression of results with due regard to the limits of accuracy, and the theory and practice of sampling. Part II contains the methods for the determination of the dry substance. Part III describes the methods of polarimetry, gravimetric and conductometric determination of ash, determination of the hydrogen ion, the visual and objective colorimetry, nephelometry, determination of the surface tension, the applications of the polarograph, luminometry. Part IV deals with the mechanical and physical properties of the materials: the form, size and homogeneity of crystals, spec. gravity and hardness of refined sugar, velocity of dissolution, viscosimetry, calorimetry. Part V is devoted to the current examination of sugar beet, the intermediate products and auxiliary materials, to the control of the boiler house and to bacteriology. In part VI the application of the methods to the control of a raw-sugar works and a refinery is discussed with complete computations of the output and the balance of the procedure.

The presentation of the subject matter is very clear and critical, and reveals authors who are thoroughly acquainted with all details even of the most delicate methods; especially in describing the analytical procedures and the fitting out of the apparatuses many a little trick has been put down saving much time and trouble to the unexperienced worker.

The book includes Standard methods for the analyses of the sugar industry which have been devised by a committee appointed, for this purpose, by the industry, but it was the aim of the authors to collect in this manual any theoretical and practical knowledge which can be a help to a chemist controlling the operation of sugar works. This aim has been well attained.

*Ferdinand Schulz.*

## SUR LA PRÉCIPITATION DES SELS DE MANGANÈSE PAR LES CARBONATES AU POINT DE VUE DE L'ANALYSE\*)

par A. JÍLEK et J. LUKAS.

Pour doser le manganèse sous forme de carbonate on a employé jusqu'à présent les carbonates de sodium, de potassium, d'ammonium, de guanidine, de triméthylphénylammonium. Dans ces dosages, on ne pèse pas le manganèse à l'état de carbonate mais d'oxyde salin de manganèse  $Mn_8O_4$ , ou on transforme ce dernier en sulfate de manganèse. Fresenius<sup>1)</sup> fut le premier à signaler que la précipitation du manganèse par les carbonates sodique ou potassique n'est pas quantitative, et que le filtrat renferme toujours du manganèse. Malgré cela, les résultats obtenus sont assez satisfaisants, la méthode est en effet une méthode de compensation, car le précipité retient du sel sodique ou potassique. C'est pour cette raison que Guyard et H. Tam<sup>2)</sup> proposerent d'opérer la précipitation au moyen du carbonate d'ammonium en présence de sels ammoniques. Ce procédé fut vérifié par Fresenius<sup>3)</sup> qui put le recommander. Marthe Austin<sup>4)</sup> reconnut que l'addition de sels d'ammonium n'exerce pas une influence considérable. Elle rechercha dans les filtrats la présence de manganèse au moyen de brome et d'ammoniaque, sans toutefois pouvoir en trouver. Le même auteur préconise de peser le sulfate de manganèse plutôt que l'oxyde salin  $Mn_8O_4$ . W. Herz<sup>5)</sup> fait remarquer que le manganèse reste en solution lorsqu'il est précipité par l'ammoniaque en présence de sels d'ammonium et sous l'action d'agents oxydants, car il y a ici formation de sels complexes de manganèse et d'ammonium, ce que confirme d'ailleurs Erik Schirm.

En étudiant les méthodes courantes servant au dosage du manganèse nous nous servions, entre autres, du procédé Guyard-Tamm au carbonate. Nous avons reconnu alors que ce procédé, quoique pratiquement quantitatif dans certains cas, peut devenir moins sûr que la précipitation au moyen de carbonate de sodium. Cette observation nous a suggéré l'idée d'employer pour la précipitation des sels de man-

\*) Mémoire présenté à la Société Royale des Sciences de Bohême le 21 janvier 1930.

ganièse ceux parmi les carbonates alcalins qui — à en croire les indications de la littérature — n'ont pas encore été appliqués. Dans notre cas, il s'agissait des carbonates de lithium, de rubidium, de coesium, de thallium. Les résultats ont été mis en parallèle avec ceux obtenus en employant respectivement les carbonates de potassium, de sodium, d'ammonium et de guanidine. Dans tous les cas, nous avons eu soin de contrôler le filtrat et d'y déterminer le manganèse non seulement qualitativement mais encore par dosage. En raison de l'influence défavorable exercée par les sels d'ammonium dans la précipitation du manganèse par l'ammoniaque et les agents d'oxydation, les filtrats ont été traités de la manière suivante : Après évaporation à siccité, les sels d'ammonium ont été chassés par calcination sous l'action simultanée d'agents oxydants, le résidu a été fondu ensuite avec un mélange de soude carbonatée et de salpêtre. L'extrait aqueux de la masse fondue a été réduit en milieu alcalin par de l'eau oxygénée étendue, ce qui a donné du bioxyde de manganèse hydraté. Ce dernier, après lavage soigné, a été transformé par calcination en oxyde salin  $Mn_3O_4$ , qu'on a pesé.

La supposition que les carbonates alcalins rares pourraient se comporter, lors de la précipitation du manganèse, un peu autrement que les carbonates alcalins courants, nous a paru justifiée par les différences qu'on observe dans le comportement vis-à-vis des sels de manganèse chez les carbonates de potassium, de sodium et d'ammonium. Dans la précipitation du manganèse par les carbonates solubles on a affaire à deux sortes d'ions, à savoir à  $(OH^-)$  et à  $(CO_3)^{2-}$ , dont les premiers expriment l'alcalinité de la solution. Leur nombre, pour un même cation, dépend de la concentration et de la température, pour des cations différents, du degré d'électropositivité de ces derniers. On sait de plus que le manganèse forme des sels doubles avec les sels de sodium, de potassium, de rubidium, de coesium, de lithium, dont la stabilité, en milieu alcalin, vis-à-vis de l'oxygène atmosphérique, peut varier. La manière de se comporter de ces sels doubles peut donc influer sur la précipitation quantitative du manganèse au moyen des carbonates solubles. Vérifier cette supposition a été le but du présent travail.

#### Détermination du titre de la liqueur manganeuse par les procédés pondéraux courants.

Avant d'aborder l'étude proprement dite nous avons préparé une liqueur manganeuse dont nous avons déterminé le titre par différentes méthodes pondérales. Comme liquide étalon nous avons employé

une solution d'environ 60 gr de sulfate de manganèse (produit Merck pro analysi) dans 3 litres d'eau. Son titre a été établi au moyen des procédés figurant dans le tableau I. p. 190.

Commentaire du tableau I: Vu que la liqueur fondamentale de sulfate de manganèse était constituée par du sel chimiquement pur (à de faibles traces de sel sodique près), la méthode de dosage déterminante était celle de Volhard (essais numéro 1 et 2). Voici comment on procérait: Un volume connu de sel de manganèse a été évaporé à siccité après addition d'une goutte d'acide sulfurique, puis calciné dans un four chauffé électriquement jusqu'à poids constant, c'est-à-dire jusqu'à ce que le résidu de sulfate de manganèse anhydre devint blanc. Il a été pesé ensuite dans un flacon à tare. Le produit calciné donnait avec l'eau une solution limpide, complètement incolore. 25 cc. de la liqueur fondamentale renfermaient 118·65 mg de manganèse.

Suivant le procédé Gibbs (essais 3 et 4) le manganèse est précipité sous forme de phosphate double de manganèse et d'ammonium, puis pesé à l'état de pyrophosphate de manganèse ( $Mn_2P_2O_7$ ). En prenant le procédé Volhard pour base, on trouvait par celui de Gibbs 117·5 et 115·9 mg de manganèse, ce qui répond respectivement à 99·07 et 97·72% de manganèse, soit en moyenne à 98·39%. Dans le filtrat évaporé à siccité et débarrassé des sels d'ammonium par calcination, nous avons pu trouver (par fusion avec un mélange de soude carbonatée et de salpêtre) du manganèse. Le procédé Gibbs ne saurait donc être qu'une méthode de compensation, vu qu'il donne des résultats assez satisfaisants. Il présente d'ailleurs des avantages lorsqu'il s'agit de doser le manganèse en présence d'une proportion considérable de sels d'ammonium.

Dans le procédé Rosenthaler le manganèse est séparé, à l'état de bioxyde de manganèse hydraté, au moyen de l'ammoniaque diluée, après oxydation préalable par de l'eau oxygénée étendue. Le tableau I (essais 5 et 6) fait voir que la moyenne de manganèse trouvé était de 118·5 mg soit 99·91%, les chiffres concordent donc presque complètement avec ceux obtenus par la méthode Volhard. Le filtrat contenait, il est vrai, constamment des traces de manganèse, mais elles ne dépassaient jamais 0·2 mg. Toutefois, le procédé Rosenthaler donne en présence de sels d'ammonium des valeurs moindres; il ne convient d'ailleurs point pour le dosage de faibles quantités de manganèse (de 1 à 2 mg).

Suivant le procédé Berg (essais 7—11), le manganèse est précipité, au moyen de l'oxyquinoléine, à l'état de  $Mn(C_9H_6ON)_2 \cdot 2 H_2O$ , et cela soit en solution modérément acétique, soit en liqueur faiblement ammoniacale. Le précipité, de couleur jaune, se laisse aisément filtrer. Il

Tableau I.

Volume total du liquide 100 cc. sauf indication contraire.

n° essai Z	Méthode d'analyse	Mis en œuvre		T r o u v é		Le filtrat renferme		Note
		cc.	mg de $Mn$	mg de $Mn_3O_4$	mg de $Mn_2O_3$	mg de $MnSO_4$	mg de $Mn$	
1	Vohard <sup>7)</sup>	25			325·7	118·4		$f = \frac{Mn}{MnSO_4} = 0·3637$
2		25			327·0	118·9		
3	Gibbs <sup>8)</sup>	25		303·7	117·5	99·07	moins de 0·2 mg de $Mn$ (essai qualitatif)	$f = \frac{2 Mn}{Mn_2P_2O_7} = 0·3869$
4		25		299·7	115·9	97·72		
5	Rosenthal <sup>9)</sup>	25	165·0		326·0	118·5	moins de 0·2 mg de $Mn$ (essai qualitatif)	$f = \frac{3 Mn}{Mn_3O_4} = 0·7202$
6		25	164·3		324·5	118·0		
7		25	118·65	163·1		117·4	98·97	1·4
8	acétidine en solution dans l'eau	10	47·4	65·0		46·8	98·96	0·8
9		10	47·4	64·8		46·66	98·45	1·4
10	amino- malate en solution dans l'eau	15	71·16	96·6		69·57	97·84	2·5
11		15	71·16	97·4		70·14	98·66	1·1
12	Spacu-Dick	15	71·16	623·8	70·3	98·87	1·10	0·79
13		20	94·8	831·6	93·7	98·86	2·0	1·4
								1·11
								1·47
								***) Le manganèse est pesé à l'état de $Mn(Ty)_1(ScN)_2$ .

n'est toutefois pas pesé, mais titré par une solution  $N\ 0\cdot2$  de bromate-bromure, ce qui donne d'excellents résultats. L'auteur signale d'ailleurs que l'on peut transformer le sel en question en oxyde salin de manganèse ( $Mn_3O_4$ ), mais n'indique pas les résultats obtenus. Par la voie pondérale nous avons trouvé en solution acétique respectivement 98·17%, 98·96% et 98·45% de manganèse, soit en moyenne 98·72%, en solution faiblement ammoniacale, 98·66% et 97·84%, en moyenne 98·25% de manganèse. Le filtrat contenait en moyenne 1·38% de manganèse pour le procédé acétique, 1·76% pour le procédé ammoniacal. La méthode pondérale présente l'avantage de pouvoir doser le manganèse en présence de sels d'ammonium. Elle est très expéditive, et donne des valeurs un petit peu faibles, il est vrai, mais presque constantes.

D'après Spacu et Dick, l'action simultanée de pyridine et de rhodanure d'ammonium sépare le manganèse sous forme d'un précipité blanc, luisant, floconneux et filtrant bien, de composition ( $MnPy_4$ ) ( $SCN$ )<sub>2</sub>. En appliquant ce procédé nous avons trouvé respectivement 98·87 et 98·86% de manganèse, soit en moyenne 98·86%, alors que le filtrat contenait 1·29% de manganèse. Le facteur servant à calculer le manganèse est peu élevé ici,  $f = 0\cdot1127$ , ce qui fait que le dosage est assez exact et les chiffres très constants. La technique, par contre, est bien plus compliquée que pour le procédé Berg, car on est obligé d'employer plusieurs liquides de lavage renfermant de la pyridine.

En examinant les chiffres obtenus au moyen des diverses méthodes on voit que seules les méthodes Volhard et Rosenthal donnent des résultats concordants (la dernière d'ailleurs seulement en l'absence de sels d'ammonium). Nous avons donc adopté la valeur moyenne de 118·65 mg de manganèse pour 25 cc. de liqueur manganeuse, correspondant à une solution  $N\ 0\cdot1728$ . Il va de soi que dans toutes les méthodes citées, tant qu'on sépare le manganèse à l'état d'un précipité, il en reste toujours un petit peu dans le filtrat. Pratiquement, cette quantité est négligeable pour la méthode Rosenthal (elle est en effet inférieure à 0·2 mg de manganèse), dans les autres méthodes le manganèse restant dans le filtrat s'élève à 1% environ. Par contre, la méthode est moins sûre quand il s'agit de faibles quantités de manganèse en présence de sels d'ammonium, à la différence des autres méthodes qui sont applicables ici encore, bien que les valeurs obtenues soient régulièrement un peu faibles. C'est pourquoi nous déterminions, dans nos expériences, de faibles quantités de manganèse de la manière signalée au commencement de notre mémoire. Tout ce qu'on pourrait reprocher à ce procédé, c'est qu'il y a rétention de sels alcalins, à la suite de laquelle on obtient des chiffres plutôt un peu élevés.

## Précipitation des sels de manganèse par les carbonates solubles.

Nos essais portent sur les carbonates suivants: de sodium, de potassium, d'ammonium, de guanidine, de lithium, de césium, de rubidium, de thallium. Pour obtenir des résultats comparables, voici comment nous procédions:

Dans la solution de sel de manganèse à titre connu on versait d'une burette, goutte à goutte, une solution sensiblement équivalente d'un carbonate soluble jusqu'à ce que la liqueur prît une teinte nette de phénolphthaléine persistant pendant un chauffage de 1 heure au bain-marie. Le liquide a été ensuite amené au volume de 100 cc. environ et maintenu 1 heure au bain-marie bouillant.

Après refroidissement, le précipité de carbonate de manganèse a été lavé à l'eau jusqu'à plus de réaction alcaline, puis transformé soit en sulfate de manganèse, soit, par calcination, en oxyde salin  $Mn_3O_4$ . Les premières additions de carbonate soluble à la solution manganneuse produisent toujours un précipité floconneux, plus tard, après addition des  $\frac{2}{3}$  environ du carbonate soluble calculé, le précipité devient fin cristallin.

Quant à la couleur, elle était soit presque blanche, soit plus ou moins brunâtre. Dans le filtrat, le manganèse était dosé, dans la plupart des cas, par le procédé signalé plus haut.

### A. Précipitation par le carbonate de sodium.

Elle a été effectuée par une solution sensiblement N 0·15 de carbonate de sodium anhydre (produit Merck pro analysi). Le précipité blanc a été chauffé au bain-marie jusqu'à commencement de brunissement. Les résultats de ces précipitations se trouvent rassemblés dans le tableau A.

Tableau A.

Manganèse mis en œuvre	T r o u v é				Dans le filtrat			Note
	mg de $Mn_3O_4$	mg de $MnSO_4$	mg de Mn	% de Mn	mg de $Mn_3O_4$	mg de Mn	% de Mn	
118·65	163·0		117·39	98·98	1·6	1·1	0·93	
118·65	165·0		118·8	100·17	0·6	0·4	0·36	
118·65		324·2	117·9	99·40	{ l'essai qualitatif prouve l'absence de manganèse			Pendant l'évaporation, le filtrat devient brun par l'oxyde formé.
					Moyenne 99·51	Moyenne 0·64		

En moyenne, on a donc trouvé 99·51% de manganèse dans le précipité, 0·64% de manganèse dans les filtrats. Malgré la présence de manganèse dans ces derniers, les résultats ne laissent rien à désirer, ce qui met en évidence qu'il s'agit là d'une méthode de compensation. Le manganèse passé dans le filtrat semble y former, en milieu alcalin, un sel double avec le sel sodique, relativement peu stable vis-à-vis de l'oxygène atmosphérique, car au cours de l'évaporation il y a oxydation et séparation d'un oxyde supérieur de manganèse retenant de l'alcali. Après calcination du précipité de carbonate de manganèse, on ne peut constater qu'une réaction alcaline relativement faible.

### B. Précipitation par le carbonate de potassium.

La solution manganeuse employée avait été préparée au moyen d'un produit Merck pro analysi, elle était sensiblement N 0·17. Ici encore, le précipité de carbonate brunit pendant le chauffage au bain-marie. Le tableau *B* résume les résultats obtenus.

Tableau *B*.

Manganèse mis en œuvre	T r o u v é				Le filtrat renferme			Note
	mg de $Mn_3O_4$	mg de $MnSO_4$	mg de Mn	% de Mn	mg de $Mn_3O_4$	mg de Mn	% de Mn	
118·65	164·4	324·0	118·4	99·83	1·0	0·72	0·6	
			117·8	99·32				
118·65	—	325·2	118·2	99·66	1·6	1·1	0·92	
118·65	163·3		119·0	100·33				Le filtrat brunit pendant l'évaporation au bain-marie.
			Moyenne 99·78				Moyenne 0·76	

Ainsi que le fait voir le tableau *B*, le carbonate de potassium a précipité 99·78% de manganèse, alors que 0·76% sont passés dans le filtrat.

Malgré ce dernier fait, les valeurs obtenues, évidemment grâce à une compensation, sont satisfaisantes. Pour le reste, nous ne saurions que répéter ce qui a été dit dans le cas du tableau *A*.

### C. Précipitation par le carbonate d'ammonium.

La solution carbonatée sensiblement N 0·16 a été préparée en employant le sel du commerce. Elle ne précipitait le manganèse qu'

après addition, jusqu'à coloration nettement rose de phénolphtaléine, d'ammoniaque diluée. Tant que l'excès d'ammoniaque n'est pas fort, le précipité de carbonate de manganèse est presque blanc, autrement il est faiblement brunâtre.

Le tableau C rend les résultats obtenus.

Tableau C.

<i>mg de Mn mis en œuvre</i>	T r o u v é				Dans le filtrat			Note
	<i>mg de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>mg de MnSO<sub>4</sub></i>	<i>mg de Mn</i>	<i>% de Mn</i>	<i>mg de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>mg de Mn</i>	<i>% de Mn</i>	
118·65	137·6		99·09	83·35	26·0	18·7	15·70	
118·65		241·0	87·60	73·86	42·4	30·6	25·80	Le précipité est blanc
Moyenne 78·60				Moyenne 20·79				

Il ressort du tableau que cette précipitation donne des résultats très mauvais, en effet 78·60% seulement (en moyenne) de manganèse sont précipités, alors que 20·79% passent dans le filtrat.

Nous avons fait, en même temps, des essais avec un carbonate d'ammonium fraîchement préparé, et cela de la façon suivante: Un volume donné d'ammoniaque a été saturé de gaz carbonique, puis additionné d'un volume égal d'ammoniaque de même concentration. La solution servant aux précipitations a été N 4·95. Les résultats obtenus avec cette solution figurent dans le tableau C<sub>1</sub>.

Tableau C<sub>1</sub>.

<i>mg de Mn mis en œuvre</i>	T r o u v é				Le filtrat renferme			Note
	<i>mg de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>mg de MnSO<sub>4</sub></i>	<i>mg de Mn</i>	<i>% de Mn</i>	<i>mg de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>mg de Mn</i>	<i>% de Mn</i>	
118·65	157·6		113·5	95·69	{ le manganèse n'a été recherché que qualitativement }	11·6	8·35	7·04 } Le précipité est blanc.
118·65		302·0	109·8	92·58				
118·65	145·8		105·0	88·53	{ le manganèse n'a été recherché que qualitativement }	Moyenne 92·26	Moyenne 7·04 } La filtration a été opérée immédiatement après la précipitation.	

Bien qu'un peu plus favorables que dans le cas précédent (C), les résultats restent toujours considérablement inférieurs aux chiffres théoriques, la proportion de manganèse précipité n'atteignant que 92·26%. Le dernier chiffre du tableau est particulièrement bas, parce que le précipité n'a pas été maintenu au bain-marie.

Dans les essais ultérieurs, nous avons étudié l'action du carbonate d'ammonium en présence de sels ammoniques tel que le chlorure, l'azotate, le sulfate.

### C<sub>2</sub>. Précipitation en présence de chlorure d'ammonium.

Elle a été opérée en employant une solution de carbonate d'ammonium *N* 4·95 environ. Dans les diverses expériences, on faisait varier la concentration du chlorure d'ammonium. Le tableau C<sub>2</sub> donne les résultats obtenus.

Tableau C<sub>2</sub>.

<i>mg</i> de Mn mis en œuvre	T r o u v é			Dans le filtrat			Concen- tration aproximative du NH <sub>4</sub> Cl
	<i>mg</i> de Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<i>mg</i> de Mn	% de Mn	<i>mg</i> de Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<i>mg</i> de Mn	% de Mn	
118·65	162·8	117·2	98·81	1·0	0·7	0·59	<i>n</i> 0·46
118·65	164·6	118·5	99·91	0·8	0·5	0·42	<i>n</i> 0·92
118·65	164·8	118·6	100·0	moins de 0·1			<i>n</i> 1·29
118·65	161·4	116·2	97·90	4·0	2·8	2·36	<i>n</i> 3·70

On tire du tableau que les résultats varient avec la concentration du chlorure d'ammonium ajouté. Pour une quantité sensiblement demi-normale de chlorure d'ammonium ils sont de 1% environ inférieurs aux chiffres théoriques. Avec une quantité sensiblement normale de chlorure d'ammonium, on obtient pour le manganèse des valeurs presque théoriques qui diminuent toutefois de 2% environ, si la quantité de NH<sub>4</sub>Cl est de 3 à 4 fois normale. Dans tous les cas, le filtrat renferme un peu de manganèse, dans les plus favorables, sa proportion est inférieure à 0·1 mg.

### C<sub>3</sub>. Précipitation en présence d'azotate d'ammonium.

Le carbonate d'ammonium a été le même qu'auparavant, la proportion d'azotate d'ammonium variait. Voici les résultats:

Tableau C<sub>3</sub>.

<i>mg</i> de Mn mis en œuvre	T r o u v é			Le filtrat contient			Concen- tration aproximative de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
	<i>mg</i> de Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<i>mg</i> de Mn	% de Mn	<i>mg</i> de Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<i>mg</i> de Mn	% de Mn	
118·65	151·2	108·8	91·81	le manganèse a été constaté qualitativement			<i>n</i> 0·37
118·65	163·2	117·9	99·47	1·4	1·0	0·84	<i>n</i> 0·75
118·65	163·8	117·96	99·46	0·6	0·4	0·33	<i>n</i> 1
118·65	160·8	115·8	97·64	le manganèse a été constaté qualitativement			<i>n</i> 0·75

Les résultats rappellent ceux du tableau précédent. Ici encore ils sont les meilleurs en présence de la quantité normale de sel ammonique, très faibles toutefois (91·81%), lorsque la normalité est réduite à  $\frac{1}{3}$ . Si l'on supprime le chauffage du carbonate de manganèse, toutes autres conditions favorables d'ailleurs, on obtient encore des valeurs trop faibles (97·64% de manganèse, dernier essai du tableau), et la nature du précipité reste floconneuse.

#### C<sub>4</sub>. Précipitation en présence de sulfate d'ammonium.

Les chiffres obtenus sont rassemblés dans le tableau C<sub>4</sub>.

Tableau C<sub>4</sub>.

$\text{mg de Mn mis en œuvre}$	T r o u v é			Le filtrat renferme			Concen-tration approxi-mative du $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
	$\text{mg de } \text{Mn}_3\text{O}_4$	$\text{mg de Mn}$	% de Mn	$\text{mg de } \text{Mn}_3\text{O}_4$	$\text{mg de Mn}$	% de Mn	
118·65	160·6	115·6	97·47	le manganèse a été constaté qualitativement			n 0·75
118·65	164·0	118·1	99·66	1·2	0·8	0·67	n 0·38
118·65	162·0	116·6	98·31	2·6	1·8	1·51	n 0·22
118·65	163·0	117·3	98·90	1·2	0·8	0·67	n 1·13

En présence de sulfate d'ammonium le carbonate de manganèse se sépare plus lentement que dans les cas précédents. Les résultats sont les meilleurs lorsque le dit sulfate est en concentration N 0·3; des concentrations supérieures ou inférieures rabaisseront les chiffres obtenus de 1% environ. Le sulfate d'ammonium se comporte donc un peu autrement que le chlorure et l'azotate. Voici comment on peut résumer la précipitation par le carbonate d'ammonium: Pour que le sel de manganèse précipite par le carbonate d'ammonium, il faut que la solution présente une alcalinité ( $\text{NH}_3$ ) vis-à-vis de la phénolphthaleïne. Le carbonate d'ammonium seul, sans addition d'un autre sel ammonique, ne précipite le manganèse qu'imparfaitement (94% environ).

Le sel d'ammonium ajouté influe, suivant sa nature et la concentration, favorablement sur la précipitation quantitative du manganèse, du moins entre certaines limites. Les meilleurs résultats s'obtiennent par l'emploi de sels d'ammonium à anion simple tels que le chlorure, à la différence des sels plus complexes tels que le sulfate et

l'azotate. De plus, il ressort de nos expériences que, bien que le procédé au carbonate d'ammonium en présence d'un autre sel ammonique donne des résultats bien utilisables, et que le filtrat contienne toujours quelques *mg* de manganèse, il peut se présenter des cas où il est moins exact que la précipitation au moyen du carbonate de sodium ou de potassium.

Lors de la précipitation au moyen du carbonate d'ammonium, l'entraînement du sel d'ammonium par le précipité ne gêne pas, tant qu'il ne s'agit pas du chlorure d'ammonium. Ce dernier, toutefois, doit être éliminé du précipité par un lavage parfait, sans quoi les valeurs trouvées pour le manganèse deviennent trop basses, parce que dans ce cas le manganèse se volatilise partiellement au cours de la calcination.

#### D. Précipitation par le carbonate de guanidine.

La guanidine se comporte tout-à-fait différemment que les réactifs précédents. Nos essais, dans lesquels nous avons employé une solution de  $N\cdot0\cdot11$  environ, portaient sur la précipitation des sels de manganèse par le carbonate de guanidine soit en l'absence de sels d'ammonium, soit en leur présence. Les résultats figurent dans le tableau D. Dans le filtrat on a recherché le manganèse qualitativement, et l'on a régulièrement pu constater sa présence.

Tableau D.

<i>mg</i> de Mn mis en œuvre	Trouvé			Note
	<i>mg</i> de $Mn_3O_4$	<i>mg</i> de Mn	% de Mn	
118·65	163·8	117·9	99·46	Précipitation à froid.
	162·3	116·8	98·55	
118·1	161·6	116·3	98·13	Précipitation à l'ébullition.
	165·0	118·8	100·17	
	164·2	118·2	99·70	Précipitation suivant notre mode opératoire.

Le tableau nous enseigne qu'on obtient de bons résultats en suivant la marche signalée plus haut. Si la précipitation n'est opérée qu'à froid, ou seulement à chaud, les chiffres obtenus sont de 1·5% environ plus bas. Toutes choses égales d'ailleurs, le procédé donne de bons résultats en l'absence de sels d'ammonium.

*D<sub>1</sub>. Précipitation par le carbonate de guanidine  
en présence de sels d'ammonium.*

Opérée en présence de chlorure et de sulfate d'ammonium, elle a donné les résultats réunis dans le tableau *D<sub>1</sub>*:

Tableau *D<sub>1</sub>*.

<i>mg de Mn mis en œuvre</i>	T r o u v é			Concentration approximative		Le filtrat contient		
	<i>mg de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>mg de Mn</i>	<i>% de Mn</i>	<i>Cl / NH<sub>4</sub></i>	<i>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub></i>	<i>mg de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>mg de Mn</i>	<i>% de Mn</i>
118·65	162·8	117·2	98·86	<i>n</i> 0·46		3·6	2·15	2·18
118·65	154·6	111·3	93·88	<i>n</i> 0·46				
118·65	162·2	116·8	98·49		<i>n</i> 0·37			

le manganèse a été déterminé qualitativement

Nous y observons que la présence de sels d'ammonium exerce une influence défavorable. A chaud, le carbonate de guanidine libère du sel ammonique de l'ammoniac qui, en commun avec le sel ammonique en excès, retient une partie du manganèse dans la solution, et cela à l'état d'un sel double. Plus grand est l'excès d'agent précipitant (voir l'essai 2 du tableau) et plus grande par conséquent la quantité d'ammoniaque libérée, plus basses sont les valeurs obtenues pour le manganèse. L'influence des sels d'ammonium lors de la précipitation au carbonate de guanidine est donc juste l'inverse de ce qu'on observe pour le carbonate d'ammonium.

*E. Précipitation par le carbonate de lithium.*

Le carbonate de lithium diffère des autres carbonates alcalins par son peu de solubilité. Les solutions chaudes perdent aisément de l'acide carbonique, ce qui fait augmenter l'alcalinité. Nous nous sommes servi d'un produit tout-à-fait pur en solution sensiblement *N* 0·14. Le précipité manganéux produit par ce réactif forme un précipité blanc, devenant assez rapidement brun au bain-marie. Le filtrat, par contre, ne brunit point, pas même alors qu'on l'évapore jusqu'à siccité.

Le filtrat est presque régulièrement exempt de manganèse, dans très peu de cas on a pu en déceler des traces ne dépassant jamais 0·1 mg.

[Le tableau *E* donne les résultats de ces précipitations.]

Tableau E.

<i>mg de Mn mis en œuvre</i>	T r o u v é				Note
	<i>mg de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>mg de MnSO<sub>4</sub></i>	<i>mg de Mn</i>	<i>% de Mn</i>	
118·65	166·6		119·9	101·09	L'oxyde $Mn_3O_4$ traité à l'eau puis recalciné, pèse 160·0 mg. L'extrait renferme des traces de Li et de Na. Transformé en chlorure, le résidu répond à $6 \times 10^{-2}$ de Li.
	160·0		119·5	100·75	
118·65		329·6	119·8	101·01	
118·65	166·0	328·5	119·4	100·67	Dans les 328·5 mg de $MnSO_4$ mis en œuvre, on a pu constater du lithium.
118·65	166·4		119·8	101·01	
118·65	166·2		119·6	100·92	
118·65	165·8		119·4	100·68	L'oxyde de $Mn_3O_4$ a été traité à l'acide acétique, filtré à nouveau. Il pesait 164·6 mg, ce qui répond à 118·5 mg de Mn; une partie de manganèse et de lithium passe dans la solution acétique.
			100·90		

On voit dans ce tableau que la proportion de manganèse trouvé est en moyenne de 100·9%.

Il sera peut être intéressant de faire remarquer que le manganèse du filtrat ne se laisse pas constater par la coloration verte lors de l'essai par fusion. En présence de lithium il se forme en effet, lors de la fusion sur platine avec le mélange habituel de carbonate alcalin et de salpêtre, une masse fondue jaunâtre qui masque la coloration faiblement verte due à de faibles quantités de manganèse. Il faut extraire la masse fondue par l'eau, faire bouillir l'extrait avec de l'eau oxygénée, filtrer, calciner, puis refondre. C'est alors seulement qu'apparaît la coloration verte en présence de manganèse, et c'est ainsi que nous procédions régulièrement lors de la recherche du manganèse à côté du lithium.

Les résultats trop élevés dans la précipitation des sels de manganèse par le carbonate de lithium sont dûs à la rétention de sels de lithium. Ces derniers se laissent, il est vrai; enlever à l'oxyde  $Mn_3O_4$  par un traitement à l'acide acétique dilué, mais dans ce cas il y a, en revanche, dissolution d'un peu de manganèse. Parmi les carbonates employés jusqu'ici à précipiter le manganèse, le carbonate de lithium donne les valeurs les plus élevées sans que les filtrats contiennent du manganèse. Si l'on précipite à froid et qu'on filtre sans maintenir le précipité au bain-marie, ou si l'on opère la précipitation à chaud et qu'on filtre immédiatement, on obtient des chiffres inférieurs aux chiffres théoriques. C'est ce que fait voir le tableau E<sub>1</sub>.

Tableau  $E_1$ .

<i>mg de Mn mis en œuvre</i>	T r o u v é			Note
	<i>mg de <math>Mn_3O_4</math></i>	<i>mg de Mn</i>	<i>% de Mn</i>	
118·65	160·3	115·4	97·33	{ Précipitation à froid, filtration après 2 heures de repos.
118·65	161·8	116·5	98·25	Précipitation à chaud, filtration immédiate.

Le filtrat renferme du manganèse, ce qui se trahit déjà au cours de l'évaporation par un brunissement et la formation d'un trouble. Il en résulte que la totalité du manganèse ne précipite que dans le cas où le précipité carbonaté a été maintenu au bain-marie pendant un temps prolongé, ce qui produit un brunissement. Pendant son séjour au bain-marie, le carbonate de lithium perd une partie de son acide carbonique, et il y a augmentation de la teneur en ions  $OH'$  qui, en présence de l'oxygène atmosphérique accélèrent la séparation du manganèse résiduel à l'état d'un oxyde supérieur.

Le précipité de carbonate de manganèse retient régulièrement des sels de lithium. On ne peut les écarter, pas même par un lavage avec une solution à 5% d'azotate d'ammonium préalablement neutralisée, au rouge méthyle, par de l'ammoniaque. Pendant le lavage, le carbonate de manganèse se dissout partiellement, les eaux de lavage en contiennent donc, alors que le filtrat direct est exempt de manganèse. Les expériences faites à ce sujet se trouvent dans le tableau  $E_2$ .

Tableau  $E_2$ .

<i>mg de Mn mis en œuvre</i>	T r o u v é			Le filtrat renferme			Note
	<i>mg de <math>Mn_3O_4</math></i>	<i>mg de Mn</i>	<i>% de Mn</i>	<i>mg de <math>Mn_3O_4</math></i>	<i>mg de Mn</i>	<i>% de Mn</i>	
118·65	140·4	101·1	85·25	{ le manganèse a été trouvé qualitativement	1·2	Lavage au moyen d'un litre environ d'azotate d'ammonium.	Lavage au moyen d'un litre environ d'azotate d'ammonium.
118·65	162·8	117·2	98·86	3·2	2·3	1·94	{ Lavage au moyen de 100 cc. environ d'azotate d'ammonium à 5%.

L'ensemble des observations faites sur la précipitation des sels de manganèse par le carbonate de lithium amène à la conclusion que ce carbonate ne déterminerait pas non plus une précipitation quantitative du manganèse s'il ne subissait pas si facilement l'hydrolyse à chaud. Les ions  $OH'$  en présence de l'oxygène atmosphérique, accélèrent la séparation du manganèse du sel double aisément hydrolysable. C'est ce qui permet d'expliquer la rétention du lithium par le précipité.

### F. Précipitation par le carbonate de rubidium.

Le comportement de ce carbonate diffère de celui observé pour le carbonate de lithium. Les précipitations ont été effectuées en employant une solution sensiblement N°12 de produit Merck. Le précipité de carbonate de manganèse était ici encore faiblement brunâtre. Par contre l'oxyde  $Mn_3O_4$  obtenu par calcination était bien plus clair que celui qu'on obtient dans la précipitation au moyen de carbonate de lithium. Les résultats de ces essais figurent dans le tableau F.

Tableau F.

mg de Mn mis en œuvre	T r o u v é					Note
	mg de $Mn_3O_4$	mg de Mn	% de Mn	mg de $Mn_3O_4$	mg de Mn	
71·0	99·1	71·3	100·52	0·2	0·14	{ L'oxyde $Mn_3O_4$ calciné contient des traces de Rb et présente une réaction faiblement alcaline.
71·0	98·6	71·0	100	{ Le manganèse a été constaté qualitativement	L'oxyde $Mn_3O_4$ a été traité par l'eau, puis recalciné. Il ne contient plus de rubidium.	

On voit que les résultats sont excellents et que les filtrats ne renferment que de faibles traces de manganèse (0·1 mg environ). En traitant l'oxyde  $Mn_3O_4$  calciné par de l'eau on écarte ces traces de sel de rubidium et l'on obtient des valeurs théoriques. La précipitation des sels de manganèse par le carbonate de rubidium est donc pratiquement quantitative.

### G. Précipitation par le carbonate de césium.

Nous avons employé ici un produit Merck déliquescents au contact de l'air, et dont nous avons préparé une solution N°12. Le carbonate de manganèse précipité est, ici encore, brunâtre. Le filtrat ne se trouble ni brunit pendant l'évaporation.

Tableau G.

mg de Mn mis en œuvre	T r o u v é			Le filtrat renferme		Note
	mg de $Mn_3O_4$	mg de Mn	% de Mn	mg de $Mn_3O_4$	mg de Mn	
71·0	98·6	71·0	100	0·8	0·5	{ L'oxyde $Mn_3O_4$ calciné présente une réaction faiblement alcaline.
71·0	98·5	70·93	99·91			{ L'oxyde $Mn_3O_4$ n'a été pesé qu'après traitement à l'eau.

Les résultats sont donc très satisfaisants, encore que le filtrat renferme une petite quantité de manganèse ( $0\cdot5\text{ mg}$  environ) laquelle est supérieure à celle qu'on observe dans la précipitation par le carbonate de rubidium.

### H. Précipitation par le carbonate de thallium.

Pour compléter notre série d'expériences, nous avons fait quelques essais avec ce carbonate. Il n'appartient pas, il est vrai, dans la famille des métaux alcalins, mais se rapproche cependant par certains caractères étroitement du carbonate de potassium.

Nos essais ont été faits en employant une solution  $N\ 0\cdot17$  de produit Merck. Ajoutons que la solubilité du carbonate de thallium est relativement faible en comparaison des carbonates alcalins. Voici les résultats de nos précipitations :

Tableau H.

mg de Mn mis en œuvre	T r o u v é			Le filtrat contient			Note
	mg de $Mn_3O_4$	mg de Mn	% de Mn	mg de $Mn_3O_4$	mg de Mn	% de Mn	
118·65	166·6	119·9	101·09	1·8	1·29	1·09	L'oxyde $Mn_3O_4$ calciné contient nettement du thallium. Le filtrat brunit pendant l'évaporation et devient trouble.
118·65	165·4	119·1	100·43	2·8	2·01	1·70	
Moyenne 100·76			Moyenne 1·39				

Les valeurs obtenues sont donc trop élevées, bien que les filtrats contiennent en moyenne 1·39% de manganèse. Le précipité de carbonate retient une proportion considérable de sel de thallium, et brunit. Le filtrat brunit également pendant l'évaporation et sépare un trouble. Dans le filtrat, le manganèse a été déterminé comme d'habitude après écartement du thallium par l'hydrogène sulfuré en milieu acétique. La précipitation du manganèse au moyen de carbonate de thallium ne donne donc pas de résultats satisfaisants.

Il ressort de notre étude que la séparation du manganèse par les carbonates de lithium ou de rubidium est pratiquement quantitative. Les résultats obtenus en employant le carbonate de lithium sont un petit peu trop élevés par suite de la rétention du sel de lithium. Des résultats théoriques s'obtiennent en employant le carbonate de rubidium ou même de caesium; avec le carbonate d'ammonium les résultats sont exacts seulement entre certaines limites de concentration.

Malgré les avantages des carbonates de lithium, de baryum et de césium, nous ne croyons pas qu'on puisse les introduire dans la pratique analytique.

### Résumé.

Les auteurs étudient la précipitation du manganèse d'une part par les carbonates solubles couramment employés (carbonates de sodium, de potassium, d'ammonium, de guanidine), de l'autre part par quelques autres (les carbonates de rubidium, de césium, de lithium). Chez les deux premiers, on a pu constater, d'accord avec les indications de la littérature, qu'il s'agit de méthodes de compensation grossière. Dans le cas du carbonate d'ammonium, la présence de sels d'ammonium est indispensable pour une précipitation pratiquement quantitative du manganèse. Lorsque l'excès d'agent précipitant est faible, on doit régler l'alcalinité de la solution (due à l'ammoniaque) suivant la concentration du sel d'ammonium ajouté [ $NH_4Cl$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ]. Cette alcalinité varie avec les divers sels d'ammonium. Dans tous les cas on peut déceler du manganèse dans le filtrat.

En conséquence, la précipitation par le carbonate d'ammonium en présence d'une proportion inconnue d'autre sel d'ammonium est moins exacte que la précipitation au moyen des carbonates de sodium ou de potassium. La précipitation par le carbonate de guanidine n'est quantitative qu'en l'absence de sels d'ammonium, si toutefois on suit la marche élaborée par les auteurs. Le carbonate de lithium sépare le manganèse quantitativement d'une part à l'état de carbonate, de l'autre part, sous forme d'un hydroxyde supérieur de manganèse. Le précipité retient un petit peu de lithine. Par conséquent, les valeurs obtenues pour le manganèse sont d'environ 1% supérieures aux valeurs théoriques. Les carbonates de rubidium et de césium séparent le manganèse pratiquement quantitativement, sans adsorption trop sensible de sels alcalins. Dans les filtrats toutefois, on peut constater la présence de manganèse. La séparation du manganèse par le carbonate de thallium est inutilisable au point de vue de l'analyse quantitative.

*Institut de Chimie analytique  
et de Bromatologie à l'École  
Polytechnique tchèque de Prague  
(Tchécoslovaquie).*

### Bibliographie.

- <sup>1)</sup> Fresenius: *Z. anal. Chem.* 1872, 11, 292.
  - <sup>2)</sup> H. Tamm: *Chem. News.* 1872, 26, 37.
  - <sup>3)</sup> Fresenius: *Z. anal. Chem.* 1872, 11, 290.
  - <sup>4)</sup> M. Austin: *Z. anorg. Chem.* 1898 17, 272.
  - <sup>5)</sup> W. Herz: *Z. anorg. Chem.* 1899, 21, 243—249.
  - <sup>6)</sup> E. Schirm: *Chem. Ztg.* 1911, 35, 1177.
  - <sup>7)</sup> Volhard: *Annalen* 1879, 198, 329.
  - <sup>8)</sup> Gibbs: *Z. anal. Chem.* 1868, 7, 101.
  - <sup>9)</sup> Rosenthal: *Polyt. Journ.* 1877, 22, 154.
  - <sup>10)</sup> R. Berg: *Z. anal. Chem.* 1929, 76, 191.
  - <sup>11)</sup> G. Spacu a J. Dick: *Z. anal. Chem.* 1928, 74, 188.
-

# ON THE WAVE-LENGTH AND STRUCTURE OF THE *K*-ABSORPTION EDGE OF COBALT\*)

by M. A. VALOUCH.

## Introduction.

The subject of this experimental study is the influence of chemical binding on the wave-length and structure of the X-ray absorption edge in the *K*-spectrum of cobalt (atomic number 27). The position of the *K*-edge has only been once determined, without regards to the chemical state, by W. Duane and Kang-Fuh-Hu<sup>1</sup>), who found its wave-length,  $\lambda_K$ , 1601·8 X. U.

In this range of wave lengths X-rays are considerably absorbed in aqueous solutions and to a somewhat smaller extent in ethyl-alcoholic solutions, the absorption coefficient for water  $\frac{\mu}{\rho}$ , being 8·6. Yet thin layers of such solutions still allow to measure the absorption. Considering the conspicuous difference in physical properties of alcoholic and aqueous cobaltous solutions, e. g. of their absorption in the visible spectrum, a difference, however small, in the X-ray absorption edge should also be expected.

Besides the colour change from pink, in dilute cobaltous aqueous solutions, to deep blue, in alcoholic solutions also the difference in the electrolytic deposition potentials<sup>2</sup>) indicates that the arrangement of the outer electrons in cobaltous ions is considerably different in the two solvents. According to the current views the distribution and energy of outer electrons is closely connected with that of the innermost electrons and hence all their energy changes must reflect themselves in the position of the absorption edges corresponding to their energy levels. For the verification of such influence cobalt happens to be very suitable not only that it shows very markedly the above mentioned differences due to solvation, but also that the wave-

\*) Published in Czech in the *Publications of the Faculty of Science, Charles University*, No 82 (1928).

length of its *K*-absorption edge still allows the presence of water or alcohol without considerable absorption. Elements with smaller atomic numbers than that of cobalt show more distinctly differences due to chemical binding in the absorption edge, yet this falls within the range of the absorption due to water. On the other hand, in *K*-absorption edges of elements with greater atomic numbers the absorption due to water does not interfere, yet the differences in wave-lengths due to different chemical binding become relatively extremely small to be followed experimentally; in such cases the *L*- or *M*-edges would be probably more suitable. Already for cobalt only small variations of the *K*-edge position due to chemical binding are to be expected. To reveal them a large dispersion of the spectrograph has been used, giving 1.35 X.U. per 0.1 mm, and this record was enlarged in the ratio 1:50 by a microphotometer.

A further aim of this work was to determine the difference of the *K*-edge due to the cobaltous ions from that due to cobalt in metallic state, analogously to what has been measured<sup>3)</sup> for the series of elements starting from silicon (at. no. 14) to iron (at. no. 26), with the exception of argon (18) and scandium (21). The precise value of the cobalt *K*-absorption edge is, moreover, important for the calculation of the energies of the electron levels. As the cobaltous solutions present an ideally homogeneous absorption layer, the structure of the edge may be thus suitably studied and compared with that of a metallic cobalt layer; also this investigation has been carried out.

### Experimental.

The X-ray source was a metallic Coolidge tube specially constructed by V. Dolejšek and the present author. The slit of this lamp, 0.1 mm wide, was covered by an aluminium foil ca. 0.01 mm in thickness. The lamp was fixed to a Siegbahn vacuum spectrograph<sup>4)</sup> of medium size, without precise scale, serving for a relative measure of wave-lengths. The position of the dark slide and crystal is read on a circular scale, divided in degrees, and may be estimated to a tenth by means of nonius. Since the rays here investigated are not absorbed by air, the spectrograph was not evacuated.

In all exposures the anticathode consisted of copper, into the surface of which tungsten powder was rubbed in by an agate pestle to obtain a well marked line of reference on the plate. The absorption edge has been referred to the *K*-lines of copper and *L*-lines of tungsten. The incrustation of tungsten increased, moreover, the intensity of the

white glow. The critical tension for the *K*-series of cobalt amounts to 7.7 kilo-volt; the exposures were made under a tension of 12—13 Kilo-volt; a current of 50 milliamp. passed through the lamp. The duration of one exposure varied between one hour and twenty hours.

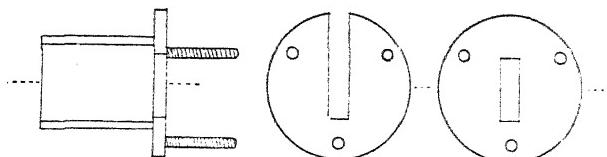


Fig. 1.

The absorption layer of cobaltous chloride solutions was 0.5 mm thick; it was contained in a specially constructed chamber (see Fig. 1.), which consisted of two circular brass plates with openings  $5 \times 17$  mms in size; between the plates another plate 0.5 mm in thickness was placed, which has been cut by an opening of the same size as in the cover plates. This opening was covered from either side by very thin mica leaves (few thousandths of a mm) and thus formed the space to be filled with the solution. The three plates were screwed together by three screws and the back plate fastened to the screening slit which was placed in the spectrograph directly behind the slit of the lamp. The thickness used has been found most suitable from a series of various trials.

To obtain the *K*-absorption edge of metallic cobalt, this metal has been electroplated on a thin aluminium foil ca 0.07 mm thick. The foil was first washed in benzine, then in a solution of sodium hydroxide and finally in distilled water. Then it was suspended in an aqueous solution of 5 gr cobaltous chloride and 5 gr of citric acid in 100 ccs of distilled water, which has been neutralized by sodium hydroxide. Several pieces of metallic cobalt suspended on a platinum wire served as anode. The current was modified by resistance to several milliamperes. Thus a very thin but quite homogeneous plating of cobalt has been obtained, amounting to few milligrams per cm sq. This film peels off easily if the foil is bent; here, however, this did not matter, since the foil was inserted between the two cover plates and screwed in flat, instead of the middle plate.

In this work, great stress had to be laid on large dispersion and a suitable angle of incidence. A crystal of sphalerite (zinc sulphide) has been used as the grating, the constant of which determined A. Pavelka<sup>5)</sup> as  $2d = 3.827 \text{ \AA}$ , i. e. very near to that of diamond.

The most suitable angle of incidence near 1600 X. U. is in this case ca.  $25^{\circ}$ . This gives the dispersion of 1.35 X. U. per  $0.1\text{ mm}$ , which was mentioned above. The sphalerite here employed, of Mexican origin, gave a powerful reflexion.

The photographic plates used were Schleusner's "Neo", specially sensitized for X-rays and considerably desensibilized to the visible rays. The noxious effect of the emulsion grains, which appears in microphotographing the structure of edges, we tried to overcome by slow development. Indeed slow action of the metoladurol developer with the addition of borax gave good results in this respect. The plates were microphotographed on Moll's registering microphotometer, the ratio 1:50 being applied, so that 1 mm on the plates corresponded to 5 cms on paper.

The positions of the edges were measured on the photometric curves from the  $CuK \alpha_1$  line and were controlled by measurements on the plates with a Zeiss-Jena comparator. To obtain the greatest precision the lines  $CuK \alpha_1$  and  $WL \alpha_1$  were exposed, for comparison, approximately on the same place of the plate as  $CoK$  and  $Cu K \alpha_1$ . Since the difference between the first two lines is almost equal to that between the absorption edge and the  $CuK \alpha_1$  line, linear interpolation may be used in this small range. The structure of the absorption edge was equally measured photometrically and was controlled by direct measurement on the plate with a transparent ruler.

For photometry the middle part of the plate has always been used. From a great number of exposures and repeated microphotographing from the same plates the error in measurement of the position of the absorption edge could have been limited to 0.7 mm, which corresponds to 0.014 mm on the plates. To obtain a precise comparison for the shifts of the absorption edge, several photometric curves from different plates were registered on one sheet of paper; on each paper also the distance of the lines  $CuK \alpha_1$  and  $WL \alpha_1$  were microphotographed. The positions in the structure of the absorption edge are, owing to its diffuse character, less precisely defined, the experimental error amounting to 2—4 mms, which corresponds to 0.04—0.08 mm on the plate. In such cases several photometric curves were obtained from various parts near the middle of each plate and the mean taken, to eliminate as much as possible the irregularities due to the grain. The fundamental wave-lengths used were:  $Cu K \alpha_1 = 1537.26\text{ X. U.}^6)$  and  $WL \alpha_1 = 1473.27\text{ X. U.}^7)$ .

The cobaltous solutions investigated were a normal  $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$  aqueous solution and an ethyl-alcoholic one of the same strength, i. e. containing 29·47 gr cobalt per litre; these gave the most distinct absorption structure. In the dimensions of the chamber these solutions had 1·5 mgr Co per 1 sq cm.

The electrolytic deposition potentials of cobalt in these solutions were investigated by the polarographic arrangement and method of J. Heyrovský<sup>8)</sup>.

### Results and discussion.

The results of measurements, which were obtained as explained above, are given in Table I, where  $\frac{v}{R}$  are Rydberg's units, and the corresponding values in volts mean  $13\cdot54 \frac{v}{R}$ . In the last row the value given by Duane and Kang-Fuh-Hu<sup>1)</sup> is added:

Table I.

Chemical state	$\lambda_K$	$\frac{v}{R}$	$\sqrt{\frac{v}{R}}$	volt
$Co_1$ metallic . . . . .	1604·4	567·98	23·832	7690·4
$CoCl_2 \cdot 6 H_2O$ in alcohol . .	1602·6	568·66	23·846	7699·2
$CoCl_2 \cdot 6 H_2O$ in water . . .	1602·2	568·76	23·848	7700·8
$Co_2$ Duane-Hu . . . . .	1601·8	568·90	23·873	7716·5

The value  $\lambda_K = 1604·4$  X. U. obtained as the wave-length of the absorption edge due to the metal differs thus by 2·6 X. U. from the value found by Duane and Hu; it is, however, very near to the wave-length of the absorption edge of cobalt in cobaltous solutions, which suggests that these authors have used cobalt in solution. In their communication no details are given of the material used; the measurements they carried out by the ionization method. Also results for the K-edges of other elements, chromium, manganese and iron, appear 1·8 to 4·0 X. U. greater than the more recent values of Lindh<sup>8)</sup>, who used the elements in metallic state; this again shows that Duane and Hu probably investigated solutions. Our value fits better the scheme of energies of the K-edges of neighbouring elements.

B. Walter<sup>9)</sup> gives in his communication on the energies of electronic levels an empirical formula, according to which the wave-length of the K-edge may be calculated from the wave-length of the hardest K-series line,  $K\beta_2$ :

$$\left( \frac{v}{R} \right)_K = \left( \frac{v}{R} \right)_{K\beta_2} \cdot \frac{100 + p}{100}, \text{ where } p \doteq 0\cdot010 (Z - 22).$$

By means of this formula he calculates from the wave-length of the  $Co\lambda_{K\beta_2} = 1605.4$  X. U., as found by M. Siegbahn and V. Dolejšek<sup>6)</sup>, the wave-length of the  $CoK$ -edge  $\lambda_K = 1604.5$  X. U., which is in good agreement with the value found in this investigation.

We are now able to construct, to a certain degree, the scheme of the level-energies basing on the wave-length values of the emission lines as given by M. Siegbahn and V. Dolejšek<sup>6)</sup> in the  $K$ -series, and by M. Thoraeus<sup>10)</sup> in the  $L$ -series. A similar scheme has been worked out by Thoraeus, based, however, on the number  $\left(\frac{v}{R}\right)_K = 568.24$ , which was derived from a hitherto unpublished value found by E. Åse. Since this number is somewhat different from that found by the present authors, a recalculation is given in Table II. according to the theoretical scheme of levels; comp. e. g. M. Siegbahn *Spektroskopie der Röntgenstrahlen* p. 168).

Table II.

level	calculated as	$\frac{v}{R}$	$\sqrt{\frac{v}{R}}$	volt
$K$		567.98	23.832	7690.4
$L_I$				
$L_{II}$	$K - Ka_2$	58.78	7.667	795.9
$L_{III}$	$K - Ka_1$	57.54	7.585	779.1
$M_I$	$L_{II} - L\eta$	7.48	2.735	101.3
	$L_{III} - L_1$	7.44	2.728	100.7
$M_{II,III}$	$K - K\beta_1$	4.47	2.114	60.5
$M_{IV}$	$L_{II} - L\beta_1$	0.48	0.693	6.5
$M_V$	$L_{III} - La_{1,2}$	0.34	0.583	4.6

From Table I the influence of chemical binding on the wavelength of the  $K$ -absorption edge becomes evident. The differences between the value for  $Co$  and that for  $Co^{++}$  in aqueous and in alcoholic solution are 2.2 and 1.8 X. U. resp. These differences are almost equal to those observed by Lindh<sup>8)</sup> in the case of  $Fe$  (metallic) and  $Fe^{++}$  in sulphate and sulphide, which are 1.6 and 2.2 X. U. resp. These similarities are not surprising in a group of elements as related as iron and cobalt.

The expected influence of solvation is shown by the shift of 0.4 X. U., the  $K$ -edge being shifted to the harder rays in aqueous solution. As this number is already near to the experimental error,

no quantitative deduction can be drawn as to the energy of solvation. However, a connection of a qualitative nature may be pointed out to the electrolytic "deposition potentials", which is derived from current-voltage curves obtained in J. Heyrovský's<sup>8)</sup> electrolysis with the dropping mercury cathode. Fig. 2. reproduces the current-voltage or "polarographic" curves, obtained with the automatically recording machine the "polarograph", in electrolysis of normal solutions of  $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$ . We observe that the deposition of cobalt

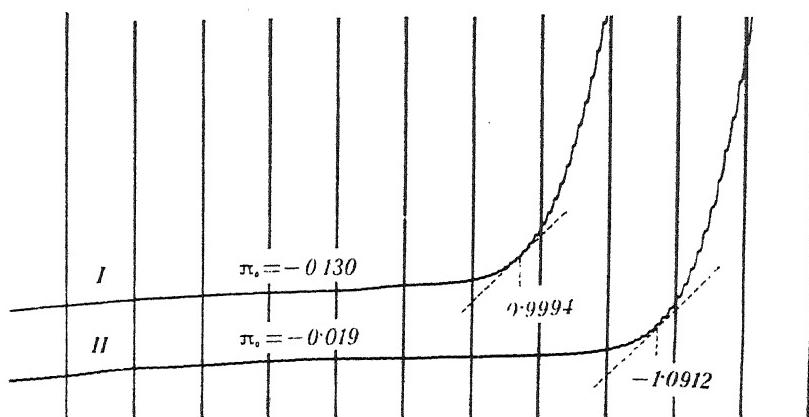


Fig. 2.

Solution n.  $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$ : I in alcohol,  
II in water.

Sensitivity of galvanometer  $37 \times 10^{-8}$  amp./mm.

from aqueous solution occurs at a potential by 0.1 volt more negative than that of cobalt from alcoholic solution. Thermodynamically this means that the reduction of cobalt from aqueous ions requires greater energy than the reduction of cobalt from alcoholic ions; thus the binding of cobaltous ions to the solvent water is more firm than the binding in the alcoholic solution. Physically this is comprehensible by the greater polarity of water molecules which hydrate the ions, possessing a greater electric dipole moment, than the molecules of alcohol, which solvate cobaltous ions in the alcoholic solution.

In virtue of this dipole action the ion  $Co^{++}$  is surrounded by firmly bound water molecules, the electric field of which dissipates the attractive forces which bind the outer electrons to the nucleus of the cobalt atom. This influence removes the screening action, which the outer electrons produce on the attraction of the electrons

in the *K*-level and thus the *K*-electrons are more firmly bound to the nucleus than in the unhydrated ions. Therefore the energy, necessary for removal of the *K*-electrons out of their level, is greater in the hydrated ions and hence the *K*-absorption edge harder than it is the case in ions solvated by molecules of alcohol or in atoms not solvated at all (in metallic state). The solvating action is thus analogous to chemical binding, which is known to increase the attraction of the *K*-electrons by the removal of the outer (valency) electrons. Of course, the effects of solvation or hydration are less than those of chemical binding.

*The fine structure of the K-absorption edge.* All spectrograms showing the absorption due to the cobaltous solutions, exhibit next to the chief edge a distinct structure extending towards shorter wavelengths. A similar structure is visible in the absorption of metallic cobalt, yet with a relatively much less intensity. Thus even spectrograms which showed the absorption edge of metallic cobalt greatly contrasting, had the fine structure much less distinctly developed than on spectrograms of cobaltous solutions, in which the edge itself was less pronounced. It is, however, not certain, whether this variation of intensity in the edge structure is not due to experimental conditions, e. g. to the thickness of the absorbing layer.

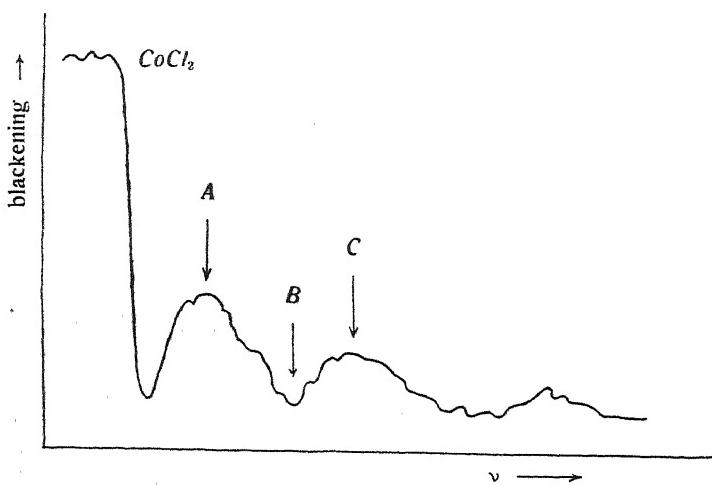


Fig. 3.

The appearance of the structure is as follows: Close to the *K*-edge is a fairly sharp light line and next to this several diffuse dark lines alternating with light ones. These changes of intensity of

blackening have to be ascribed to the structure of the edge, since in this particular range of wave-length no emission lines can appear.

Moreover, the character of this structure is different in the edge of metallic cobalt from that shown in the edge of cobaltous solutions (see Figs. 3. and 4.).

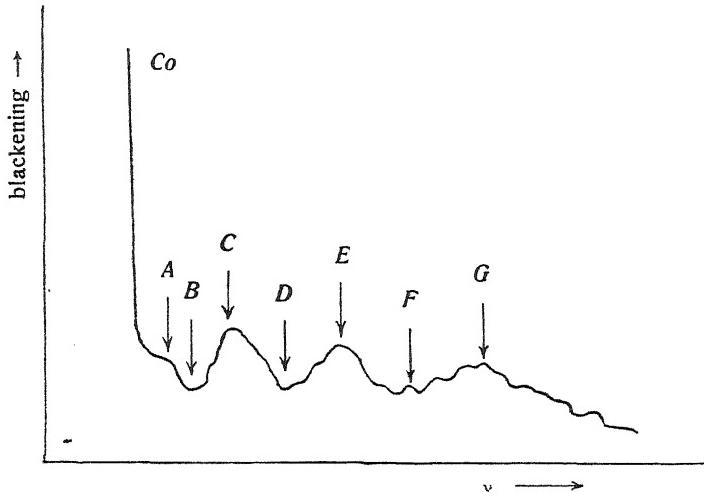


Fig. 4.

In Table III. the distances of the structure lines from the *K*-absorption edge are given.

Table III.

lines	<i>CoCl<sub>2</sub></i> solutions			metallic <i>Co</i>		
	$\Delta\lambda$ in X. U.	$\Delta\frac{r}{R}$	$\Delta$ volt	$\Delta\lambda$ in X. U.	$\Delta\frac{r}{R}$	$\Delta$ volt
<i>A</i>	5·4	1·89	25·6	2·7	0·95	12·9
<i>B</i>	11·5	4·03	54·6	4·1	1·44	19·5
<i>C</i>	16·3	5·71	77·3	6·8	2·38	32·2
<i>D</i>	—	—	—	10·8	3·78	51·2
<i>E</i>	—	—	—	14·9	5·22	70·7
<i>F</i>	—	—	—	21·7	7·60	102·9
<i>G</i>	—	—	—	25·7	9·00	121·9

A theoretical explanation of such a structure has not been given and will not be attempted here either. It seems, however, important to emphasize this new fact, that the *K*-absorption edge of cobalt

possesses a complicated structure, whether due to the metallic or to the ionic state. From the experimental results hitherto obtained it is difficult to decide whether the fine structure of the edge is due to the internal atomic structure or caused by a secondary action of the X-rays, e. g. oxide film formation on metallic cobalt, being then due to the ionic form.

Any differences in the structure of the absorption due to the aqueous solution from that due to the alcoholic solution could not have been observed with certainty, since the diffuse character of the lines did not allow precise determination.

Therefore in Table III. merely the mean of the observations from the aqueous and alcoholic solutions was computed, although some indistinct variations in the lines due to the two solutions are traceable. To decide this seems to be only the question of further experimental refinement of the method; analogous differences in the absorption of lighter elements would be, no doubt, considerably easier to follow.

### Summary.

The wave-length and structure of the X-ray *K*-absorption edge of the element cobalt has been investigated by the method of de Broglie. A Coolidge tube has been used as the source of X-rays, run by 12—13 kilovolts with an intensity of 50 milliamp. The exposures lasted 1 to 20 hours, the slit being 0·1 mm wide.

As absorbing material served an aluminium foil electro-plated with cobalt, or a 0·5 mm thick layer of a n. solution of  $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$  in water and another in alcohol.

The wave-length of the *K*-absorption edge of metallic cobalt is 1604·4, of the alcoholic cobaltous solution 1602·6, and of the aqueous cobaltous solution 1602·2 X. U. The latter difference of 0·4 X. U. is ascribed to a different energy of hydration and of solvation by alcohol.

A fine structure in the *K*-absorption edge of cobalt has been observed, which is different for metallic cobalt and for its solutions.

The method seems especially suitable for the investigations of absorption edges.

*The Physico-chemical Institute,  
Charles University, Prague.*

### Literature.

- <sup>1)</sup> W. Duane and Kang-Fuh-Hu: *Physical R.* **14**, 516 (1919).
  - <sup>2)</sup> R. Brdička: *Collection 2*, 489 (1930).
  - <sup>3)</sup> J. Bergengren: *Compt. Rend.* **171**, 624 (1920); *Z. Physik* **3**, 247 (1920); A. E. Lindh: *Compt. Rend.* **172**, 1175 (1921); **175**, 25 (1922); *Dissert. Lund* 1923; *Z. Physik* **6**, 303 (1921), *ibid.* **31**, 210 (1925); F. K. Richtmeyer: *Physical R.* **26**, 724 (1925); D. Coster: *Z. Physik* **25**, 83 (1924); K. Chamberlain: *Physical R.* **26**, 525 (1925); H. Fricke: *Physical R.* **16**, 202 (1920); O. Stelling: *Dissert. Lund* (1927); Y. Nishina: *Phil. Mag.* **49**, 521 (1925); A. Lindsay-D. van Dyke: *Physical R.* **28**, 613 (1926); D. Coster-J. H. van der Tunk: *Z. Physik* **37**, 367 (1926).
  - <sup>4)</sup> M. Siegbahn: *Spektroskopie der Röntgenstrahlen* (1924).
  - <sup>5)</sup> A. Pavelka: *Rozpravy II. tř. České Akademie* No 36 (1927). *Bulletin intern. de l'Acad. des Sci. de Bohême* 442 (1927).
  - <sup>6)</sup> M. Siegbahn-V. Dolejšek: *Z. Physik* **10**, 159 (1922); A. Leide: *Dissert. Lund* (1925).
  - <sup>7)</sup> J. S. Rogers: *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **21**, 430 (1923).
  - <sup>8)</sup> J. Heyrovský and collaborators: *Rec. trav. chim.* **46**, 488—608 (1925); *Bull. Soc. Chim.* **41**, 1224 (1927).
  - <sup>9)</sup> B. Walter: *Z. Physik* **30**, 354 (1924); D. Coster: *ibid.* **31**, 898 (1925).
  - <sup>10)</sup> R. Thoraeus: *Phil. Mag.* **2**, 1007 (1926).
-

## POLAROGRAPHIC STUDIES WITH THE DROPPING MERCURY KATHODE. — PART XVIII. — AN INVESTIGATION OF SOAP SOLUTIONS

by E. VARASOVA.

Although this research has to be regarded as an applied one for problems of technical analysis of soap, results were encountered which seem to be of general interest and are therefore mentioned in this communication.

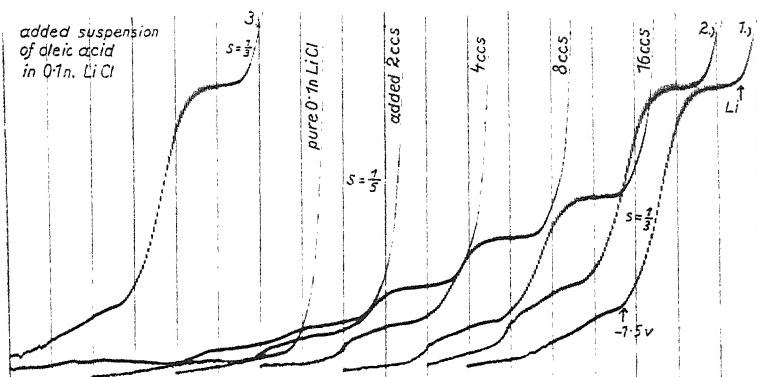
As all practical polarographic investigations carried out by means of electrolysis with the dropping mercury kathode, this analysis also has been pursued in two directions:

1. By a qualitative and quantitative search of electro-reducible substances present in solution, which are determined by the "deposition potentials" and by the height of diffusion currents observed on current-voltage curves.
2. By the effect on the presence of surface active, i. e. adsorbable matter which acts in the kathodic interface by causing a lowering of the maxima observable on current-voltage curves.

*Analysis of electro-reducible substances*, has been carried out in two manners. First 2—5 grs of ordinary (unscented) soap (mark "Schicht") were burnt in a crucible and the residue evapourated to dryness after the addition of pure concentrated hydrochloric acid.

Thus obtained chlorides were extracted by centinormal solutions of lithium chloride, lithium hydroxide, hydrochloric acid or by a mixture of lithium chloride with ammonium chloride. The current-voltage curves revealed only traces of lead and zinc and showed a larger amount of iron. However, the inconvenient burning and the presence of silicic acid were next avoided by another process of extraction consisting in repeated evapouration of the soap solution with concentrated hydrochloric acid. The residue consisting of insoluble fatty acids and silicic acid, extracted with water gave a clear solution, which again showed iron as the chief mineral constituent, to an amount of ca. 0·1%, less in better sorts of soaps. The alkali metals showed on

the curve a "wave" proportional to their concentration. In a solution of soap in water the alkalinity could have been determined by titration with a standard acid and subsequent recording of the polarographic curve. A slight excess of acid became in this titration visible from the curve by the appearance of the "wave" due to evolution of hydrogen and this indicated the end point of titration.

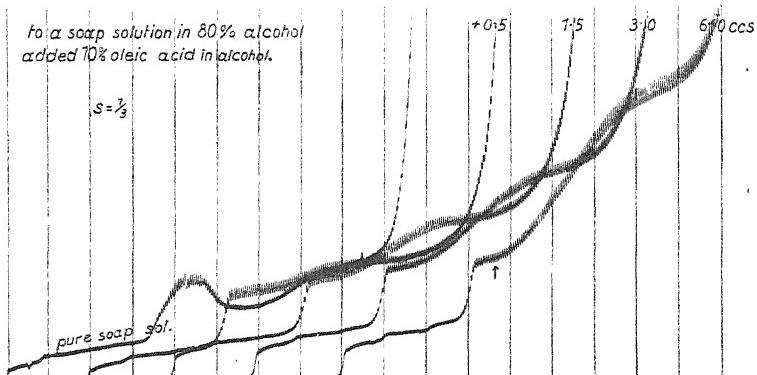


Polarogram 1.

This procedure was adapted for analysis of mineral constituents. Next, solutions were prepared to show the electro-reduction of organic substances. Since the chief reducible matter, which may here be encountered, is oleic acid, the electrochemical behaviour of this substance has been first investigated with the polarographic arrangement. Polarogram 1 shows the effect of the addition of a 0.1 n.  $\text{LiCl}$  solution saturated with oleic acid to 20 ccs of a pure 0.1 n.  $\text{LiCl}$  solution, in the atmosphere of hydrogen. A "wave" proportional to the amount added appears as the suspension of oleic acid is gradually dropped to. As this "wave" starts at the kathodic potential of — 1.5 v., which is identical with the deposition potential of hydrions from a ca.  $10^{-4}$  n. hydrion concentration, it is difficult to decide whether the electrode process consists merely of the deposition of hydrions or of the hydrogenation of the unsaturated linkage of oleic acid. Hence a solution of oleic acid in absolute alcohol has been gradually added to a dilute soap solution in mixture of 80% alcohol + 20% water.

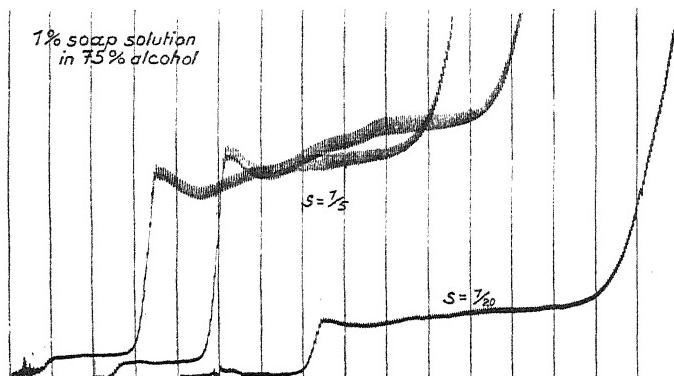
Polarogram 2 shows that these additions cause an increase of a new "wave", which, however does not correspond in magnitude to the comparatively very large amount of oleic acid added. With the great sensitivity of this arrangement, if all oleic acid would be reduced,

the "wave" ought to be about hundred times larger. The increase of current cannot thus be ascribed to hydrogenation of oleic acid, but merely to the reduction of a reducible impurity contained in the oleic acid.



Polarogram 2.

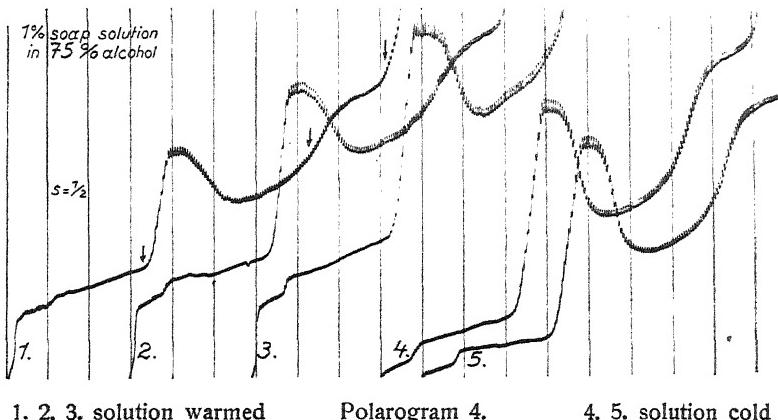
Alcoholic solutions of soap showed, however, next to the latter "wave", a prominent and characteristic one at a voltage ca. 0.6 v.



Polarogram 3.

Polarogram 3 shows the shape of this "wave" obtained in alcoholic soap solutions; the height of this wave is proportional to the content of soap. It appears, however, only after prolonged bubbling of hydrogen through the solution and attains its full height after the solution has been left standing one or two days in the atmosphere of hydrogen.

Closer examination has shown that this wave does not appear when the soap solution is electrolyzed open to the air, further that it has nothing to do with the content of oxygen or traces of mercury in solution and, finally, that it is unchanged by heating the solution (Polarogram 4). The dimensions of this characteristic soap "wave" indicate that the matter here reduced amounts to about one percent in solid soap.

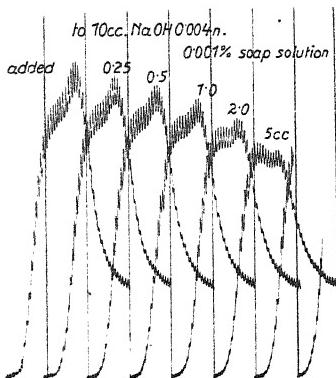


The organic substance responsible for this electro-reduction is probably related to linolic or linolenic acid, since a wave of the same shape and position appears, if linolic acid is dropped into a 75% alcoholic solution. Quantitative relationships cannot be here applied, owing to the difficulties involved in the examination of linolic acid used, yet again, the dimension of the "wave" is here too small to account for the reduction of linolic acid. Probably a reducible impurity common to oleic acid is here encountered.

Electrolysis of aqueous solutions of soap did not show any marked reduction on current-voltage curves; moreover, the curves were irregular, the dropping not constant and often even stopped. This has to be ascribed to the unsettled conditions in the colloidal soap solution, the heterogeneous particles of which often adhere to the tip of the capillary thus causing disturbances in the rate of dropping.

*The investigation of phenomena of adsorption*, displayed at the dropping mercury kathode in soap solutions, was carried out in electrolyzing solutions open to the air. Under these conditions the polarographic curve of a pure 0·004 n. KOH solution exhibits a prominent maxi-

mum<sup>1)</sup> due to the reduction of oxygen which is adsorbed at the mercury-solution interface. The height of this maximum is exceedingly sensitive to surface-active matter, which adsorbs at interfaces, since the adsorbable substances push out the adsorbed oxygen from interfaces, lessening thus the amount of reducible matter at the cathode; in this way the "adsorption current" due to atmospheric oxygen is depressed.



Polarogram 5.

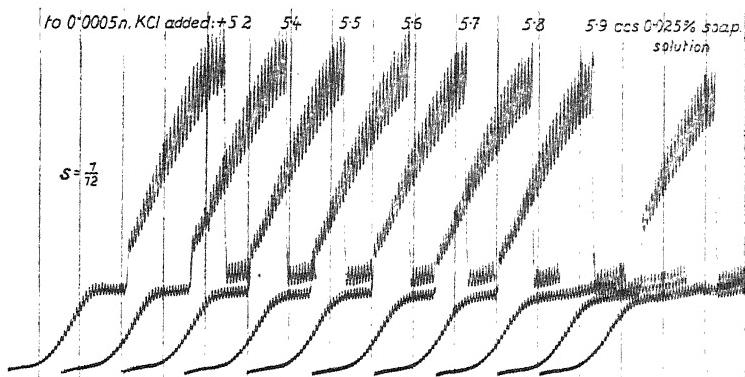
An addition of a soap solution effects this perhaps in the greatest degree of all surface-active substances hitherto studied. Polarogram 5 shows this effect, which is discernible even when 0.2 cc of a 0.001% soap solution is added to 20 ccs of 0.004 n. NaOH; the soap solution is in this dilution 0.00001%, i. e.  $10^{-5}$  gr per 100 ccs of water (1 part for 10,000,000) or ca.  $10^{-6}$  molar.

Freshly prepared soap solutions showed this suppressive effect in a greater degree than old ones; after warming the soap solution the effect also increased.

The way, in which the maxima on current-voltage curves are depressed is also characteristic of soap solutions. The depression does not start at the top of the maximum but rather in the middle portion corresponding to a voltage not exceeding 0.6 volt. If the concentration of the electrolyte and of the added soap solution is small, the suppressive effect on the ascending part of maximum is so marked that a prominent discontinuity is hereby caused (see Polarogram 6); this is of the same shape as that caused by small concentrations of cyanide or iodide ions<sup>1).</sup> Such a partial suppressive

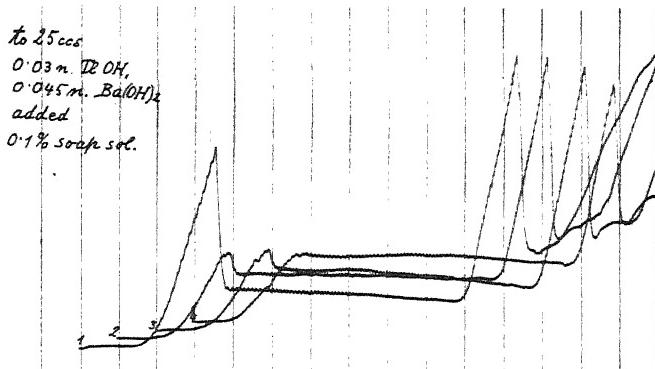
<sup>1)</sup> E. Varasova: *Collection 2, 8, 1930.*

action has been explained by preferential adsorption of anions, which can adsorb only to an interface charged positively with respect to the "electrocapillary zero", i. e. at cathodic potentials more positive than  $-0.50$  v. from the normal calomel potential.



Polarogram 6.

That this phenomenon also takes place in soap solutions is understandable from the negative charge the adsorbable micellae carry and to which the suppressive action is due. Near the "electrocapillary



Polarogram 7.

zero", when at the cathodic interface the electric charge changes in sign, the adsorption of negative particles, i. e. soap micellae, ceases and henceforth, at more negative potentials oxygen again may be adsorbed without interfering with the soap adsorption.

Still more evident becomes the negative charge of the adsorbable matter contained in soap solutions if two maxima,<sup>2)</sup> a positive and a negative one, are suppressed on one curve. Polarogram 7 is an illustration of this behaviour. The first maximum, due to the deposition of thallium, occurs at — 0·25 v. from the normal calomel zero i. e. at a positive potential with respect to the "electrocapillary zero" (at — 0·56 v.); the second maximum, due to the deposition of barium starts at — 1·8 v. i. e. at a considerably more negative potential than that of the "electrocapillary zero". Now soap solutions suppress only the first maximum, leaving the "negative" one almost unaffected.

This points out that only on a positively charged interface the substance from a soap solution is adsorbed which must be, therefore, negatively charged.

The author begs to express her indebtedness to the *Masarykova Akademie Práce* (*Masaryk Academy of Work*) for a grant, which allowed to defray the expenses of this study as well as of that here previously published (*Collection 2, 8, 1930*).

*Received March 27th, 1930.*

*The Physico-chemical Institute,  
Charles University, Prague.*

### Summary.

Soap solutions were investigated analytically using the polarographic method by means of electrolysis with the dropping mercury cathode.

Of the mineral constituents iron is easily traceable on current-voltage curves, whereas of organic reducible matter an unsaturated substance, present in oleic and probably linolic acid, causes a characteristic »wave« at the cathodic potential of ca. — 0·6 v.

The adsorbability of the soap micellae manifests itself polarographically by prominent suppressive effects on the adsorption maxima of current, but only at cathodic potentials, which are more positive than the »electrocapillary zero.« This proves the negative charge of the adsorptive micellae.

---

<sup>2)</sup> J. Heyrovský-M. Dillinger: *Collection 2, 626, 1930.*

# ELECTROCHEMICAL AND SPECTRAL INVESTIGATIONS OF NICKEL CHLORIDE SOLUTIONS — PART I

by M. PAVLÍK.

Nickel salts in solutions exhibit often anomalies e. g. in the electrolytic deposition, osmotic phenomena, absorption spectra, which seem to be due to changes of solvation of nickel ions. In this investigation the state of nickel ions in various solutions has been studied by an optical and an electrochemical method.

The optical method consisted in recording absorption spectra of nickel salt solutions obtained by means of an automatic apparatus registering extinction curves<sup>1)</sup>. The electrochemical investigation was based on the study of current-voltage curves obtained polarographically with the electrolysis using the dropping mercury cathode<sup>2)</sup>.

## Electro-chemical research.

*Theoretical.* The anomalous electrochemical behaviour of nickel is of a two-fold character. First, its kathodic potential of electrodeposition does not coincide with the electrolytic potential of nickel, in which respect nickel behaves similarly to iron and cobalt. This anomaly, termed "kathodic overvoltage", may be, however, totally ascribed to the anomalous "surperactive" form, in which atoms of nickel — like those of iron<sup>3)</sup> — are deposited.<sup>4)</sup> Thus from this phenomenon of overvoltage no information can be gained about the state of nickel ions in solution. The other electrochemical anomaly observable with nickel electrodes consists in the fact that the electrode potential of nickel is not a strictly reversible function of the concentration of nickel ions. Although the recent investigation of Haring and Vanden Bosche<sup>5)</sup> shows that in a small range of more concentrated solutions of nickel sulphate (0·05—0·15 molar) the electrolytic potential of nickel depends on the ionic concentration according to the usual logarithmic formula, this is by no means true for dilute solutions. The best evidence for this anomaly furnish current-voltage curves obtained

by means of polarographic arrangement and due to electrolysis with the dropping mercury kathode. Whilst the "deposition potentials" of iron from ferrous solutions show regular shifts with dilution, viz. 30 millivolts for a ten-fold ionic dilution<sup>6)</sup>, the shifts due to dilutions of solutions of nickel<sup>7)</sup> or cobalt<sup>8)</sup> are almost twice as great; moreover, the character of the bend on current-voltage curves is less steep and pronounced in the deposition of cobalt and nickel than in the case of iron, in which the bend has the shape of an exponential, theoretically expected<sup>9)</sup> for reversible electro-deposition of nickel ions.

The cause of the anomalous deposition shifts has been explained<sup>8)</sup>, in the case of cobalt, by the slow dehydration process of cobaltous ions which slackens their kathodic deposition. A similar conclusion has been arrived at also in the present work concerning anomalous deposition of nickel ions.

*Experimental.* The usual polarographic apparatus<sup>10)</sup> has been used and the solutions freed from atmospheric oxygen. All additions of solutions to that investigated in the electrolytic vessel were made in the atmosphere of pure hydrogen.<sup>11)</sup> When warm solutions were investigated, an oil-bath has been used, heated by resistance wire.<sup>12)</sup> Mercury used for the anode layer has been added to solutions directly before electrolysis, after all air has been expelled, to avoid dissolution of mercury.

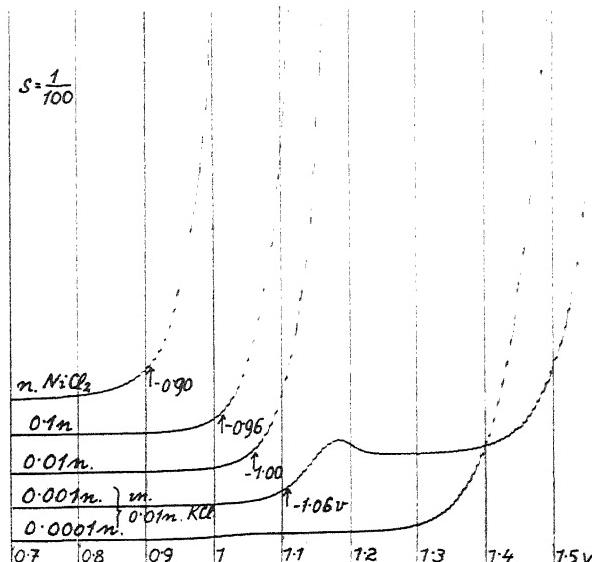
Solutions were prepared generally from nickel chloride (Kahlbaum "pro analysi"), since chlorides keep up a constant potential of the mercury anode better than sulphates.

The "deposition potential" was determined by the abscissa corresponding to the point of contact of a 45% tangent to the current-voltage curve. The anode potential was measured against a normal, decinormal or centinormal calomel electrode, according to the strength of the solution used.

*The results.* It was first ascertained, that the deposition potentials observed in aqueous solutions of pure nickel chloride are considerably greater than those expected according to the theoretical formula  $\pi - \pi' = 0.029 \log c/c' v.$ , this being in agreement with the observations of N. V. Emelianova<sup>7)</sup>. Thus in dilute solutions a ten-fold change in concentration caused a shift of 50 to 60 millivolts (Polarogram I). Still greater are the shifts in very concentrated solutions; e. g. the deposition potential of 2.5 n.  $NiCl_2$  is  $-0.643 v.$ , whereas that of 5 n.  $NiCl_2$   $-0.417 v.$ !

The character of the deposition bend on the curve changes also according to the concentration. The intensity,  $i$ , ought to increase with the cathodic potential,  $\pi$ , according to the formula<sup>8)</sup>

$$\pi = -0.029 \log i + \text{const.}$$



Polarogram 1.

Yet in  $n. NiCl_2$  the numerical coefficient, calculated from the form of the bend, is 0.062 and in  $5 n. NiCl_2$  it is 0.035 to 0.040.

Both the character of the bend, expressed in terms of the coefficient, as well as the corresponding deposition potential were the subjects of investigation in various solutions and at various temperatures; they were found to vary in a significant manner<sup>8).</sup>

Concentration of $NiCl_2$ ;	Deposition potential, $\pi$ :
1 n.	- 0.780 v.
0.1 n.	- 0.91 v.
0.01 n.	- 0.96 v.
0.001 n.	- 1.01 v.

Concentration of the solution: deposition  $\pi$  in volt:

n. $NiCl_2$		- 0·78
> + 3·2 n. $CaCl_2$		- 0·70
> + 4·8 n. >		- 0·52
> + 6·4 n. >		- 0·50
> + 9·6 n. >		- 0·47
> + 12·8 n. >		- 0·38
n. $NiCl_2 + 3\cdot2$ n. $LiCl$		- 0·51
> + 4·8 n. >		- 0·47
> + 6·4 n. >		- 0·39
n. $NiCl_2 + 6\cdot4$ n. $HCl$		- 0·50
n. $NiCl_2 + 6\cdot4$ m. glycerin		- 0·72
n. $NiCl_2 + 6\cdot4$ m. methylalcohol		- 0·85
n. $NiCl_2 + 6\cdot4$ m. ethylalcohol		- 0·88

All these measurements were made at room-temperature with the sensitivity of the galvanometer  $10^{-8}$ .

Similar determinations were made with concentrated solutions of calcium chloride and lithium chloride, containing nickel chloride in small concentrations. The "deposition potential" of nickel became always the more positive the greater the total concentration of the salt.

Next the shifts of the deposition potential of nickel were determined in the presence of large amounts of calcium and lithium chloride.

Some of the results here given show the influence of the increase of concentration on the magnitude of shifts due to a ten-fold dilution of nickel ions:

	$\pi$
In 0·01 n. $KCl$ :	2·38 · 10 <sup>-1</sup> n. $NiCl_2$ - 0·842 v.
	2·38 · 10 <sup>-2</sup> n. > - 0·896 v.
	2·38 · 10 <sup>-3</sup> n. > - 0·950 v.

thus the shifts of deposition are: 0·054 v.

In 15 n. $CaCl_2$ :	2·38 · 10 <sup>-1</sup> n. $NiCl_2$ - 0·460 v.
	2·38 · 10 <sup>-2</sup> n. > - 0·430 v.
	2·38 · 10 <sup>-3</sup> n. > - 0·394 v.

the shifts are: 0·036 and 0·030 v.

In 6·4 n. $LiCl$ :	2·38 · 10 <sup>-1</sup> n. $NiCl_2$ - 0·434 v.
	2·38 · 10 <sup>-2</sup> n. > - 0·465 v.
	2·38 · 10 <sup>-3</sup> n. > - 0·504 v.

the shifts are: 0·039 and 0·031 v.

In 6·4 n. $LiCl$ :	4·76 · 10 <sup>-2</sup> n. $NiCl_2$ - 0·449 v.
	4·76 · 10 <sup>-3</sup> n. > - 0·492 v.
	4·76 · 10 <sup>-4</sup> n. > - 0·535 v.

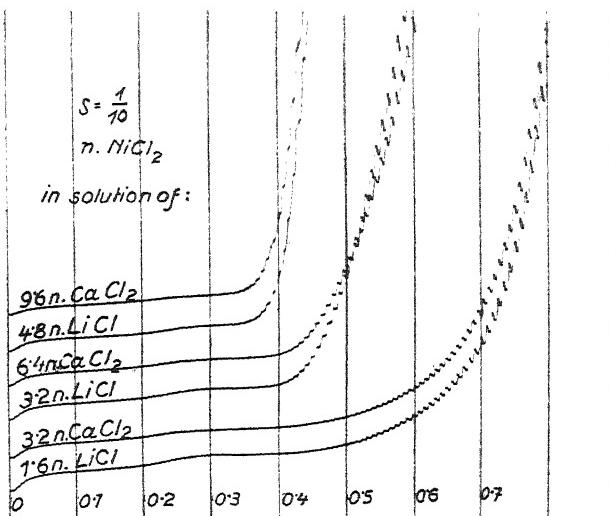
the shifts are: 0·043 v.

	$\pi$
In 14 n. $CaCl_2$ :	
$1 \cdot 22 \cdot 10^{-1}$ n. $NiCl_2$	— 0·405 v.
$1 \cdot 22 \cdot 10^{-2}$ n.	— 0·438 v.
$1 \cdot 22 \cdot 10^{-3}$ n.	— 0·466 v.

the shifts are: 0·028 and 0·034 v.

$3 \cdot 48 \cdot 10^{-1}$ n. $NiCl_2$	— 0·394 v.
$3 \cdot 48 \cdot 10^{-2}$ n.	— 0·431 v.
$3 \cdot 48 \cdot 10^{-3}$ n.	— 0·463 v.

the shifts are: 0·032 and 0·037 v.

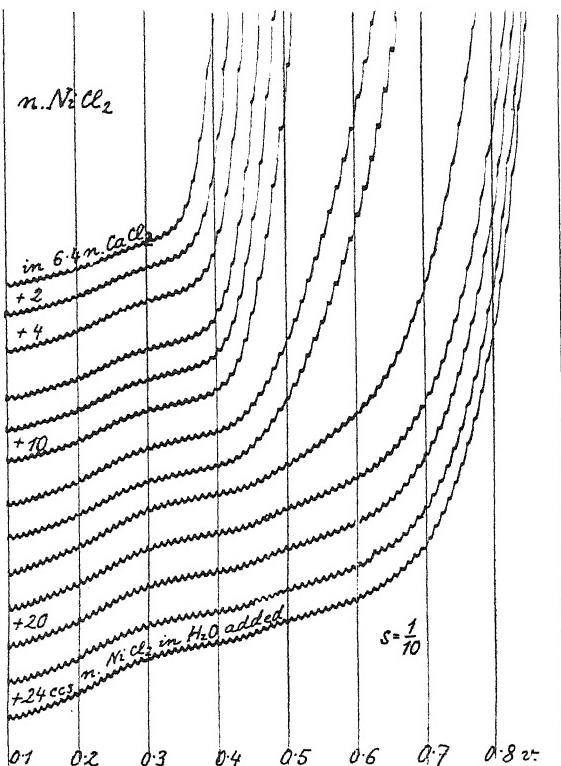


Polarogram 2.

Thus in the greatest concentrations the shifts of the deposition potential due to a ten fold dilution become 0·030 v. against 0·060 v. observable in dilute solutions. The increase of the concentration of a dehydrating agent (like calcium or lithium chloride) produces moreover, on the curves a change of the character of the bend, shown in a sharper turning with a coefficient of 0·030 instead of 0·060 as observed in more dilute solutions (Polarogram 2). The change to 0·030 begins in a ca. 7 n.  $CaCl_2$  solution and remains constant in the most concentrated solutions.

Polarogram 3 shows this behaviour. Here a n.  $NiCl_2$  solution was added, in an atmosphere of hydrogen, to an aqueous 6·4 n.  $CaCl_2$  solution which contains also n.  $NiCl_2$ , so that the n.  $NiCl_2$  was

gradually diluted as regards calcium chloride and after each addition the curve was obtained. The shift of the "deposition potential" to more negative values at increasing dilutions and the gradual change of the bend are well observable.



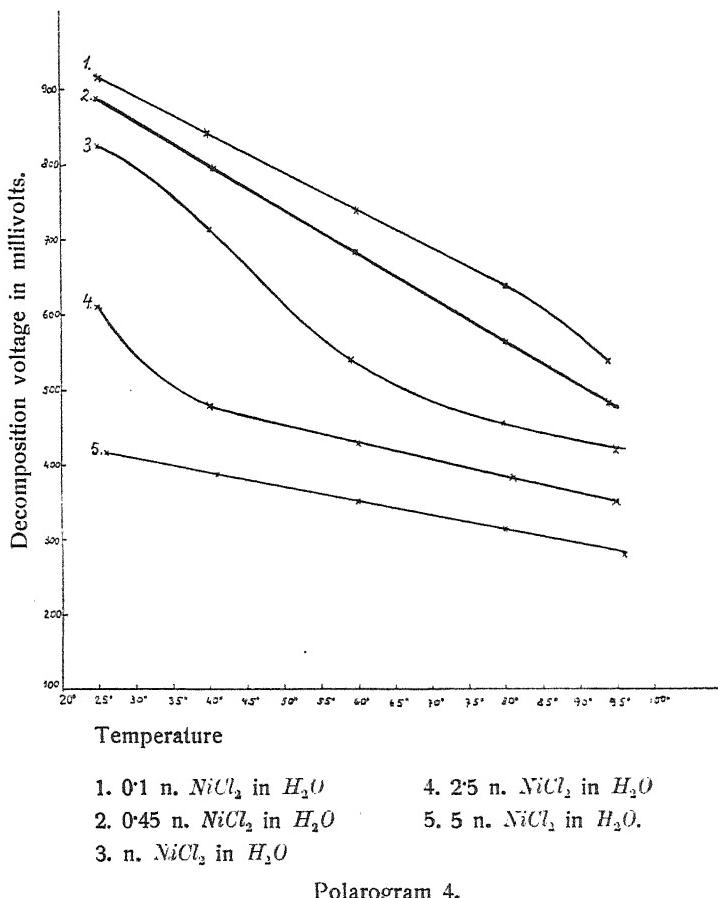
Polarogram 3.

#### The influence of temperature.

If we ascribe the effects shown in great concentrations of dehydrating agent as due to dehydration of nickel ions, we have to expect a similar effect in warm solutions, since rise in temperature opposes hydrate formation. The expected influence has indeed been observed.

In these experiments the anode potential has not been measured; merely the "decomposition voltage" at which the bend occurs, was determined from current-voltage curves. The graphs Fig. 4. and 5. indicate how this voltage changes with temperature in various nickel

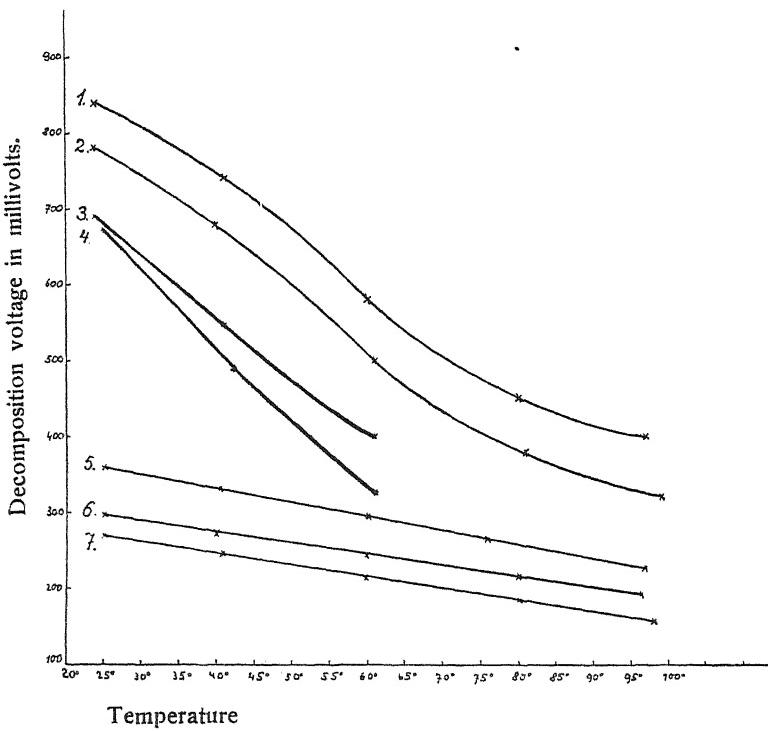
chloride solutions in the presence of dehydrating agents. We observe clearly that at elevated temperatures, and in a strongly dehydrating medium already from the room-temperature onwards the "decomposition voltage" decreases linearly showing a constant temperature coefficient. Polarogram 6 is adduced to show the change of the character and



the position of the bends with increase of temperature. The curves show the sharper bends with a coefficient the nearer to 0·030, the more linear is the change of decomposition voltage with temperature. This voltage decreases considerably with increasing temperature only in dilute solutions.

### The influence of hydrions.

The influence of hydrions upon the electrolytic deposition of nickel has been closely investigated for the following reasons: 1. Solutions of nickel salts are somewhat hydrolysed; the products of hydrolysis, viz. the hydrions and a basic salt, might both exert influence on the mode of electro-deposition of nickel. 2. The "deposition po-



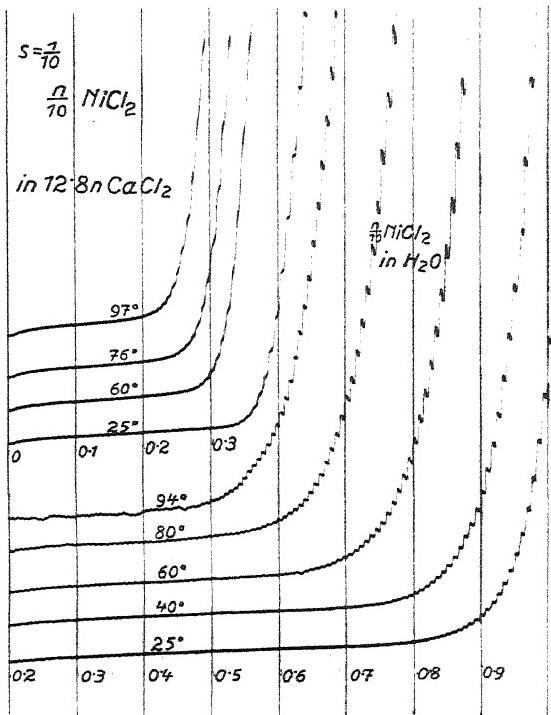
1. n.  $NiCl_2$ , 3.2 m. glycerine,  $H_2O$       5. 0.1 n.  $NiCl_2$ , 13 n.  $CuCl_2$ ,  $H_2O$   
 2. n.  $NiCl_2$ , 6.4 m. glycerine,  $H_2O$       6. n.  $NiCl_2$ , 14 n.  $CuCl_2$ ,  $H_2O$   
 3. n.  $NiCl_2$ , 6.4 m. methyl alcohol,  $H_2O$       7. 4.5 n.  $NiCl_2$ , 14 n.  $CuCl_2$ ,  $H_2O$   
 4. n.  $NiCl_2$ , 6.4 m. ethyl alcohol,  $H_2O$

Polarogram 5.

tential" of hydrogen is, at the dropping mercury cathode, only by few decivolts more negative than the "deposition potential" of nickel; hence it might be thought that nickel and hydrogen could, under certain conditions of concentrations, deposit simultaneously; also the possibility that the primary deposition of nickel might lower the over-

voltage of hydrogen, has to be taken into consideration. 3. In strong concentrations hydrions might act as dehydrating agent and lower thus the degree of hydration of nickel ions.

That the third sort of influence really exists has already been mentioned in the study of N. V. Emelianova<sup>7)</sup> and has been confirmed in these measurements. Thus in presence of 6·4 n.  $HCl$

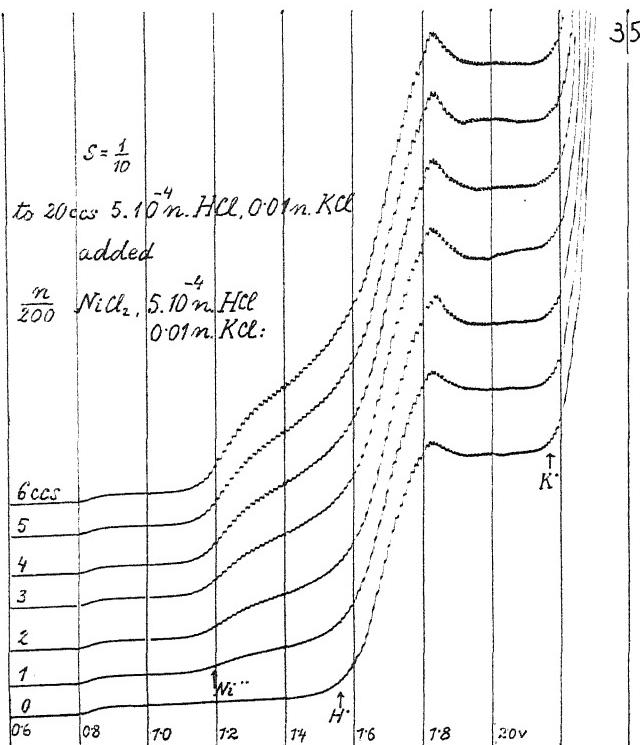


Polarogram 6.

nickel deposits from n.  $NiCl_2$  at  $-0.500$  v., just as in presence of 6 n.  $CaCl_2$ , i. e. at a potential ca. 0.3 v. more positive than from a pure n.  $NiCl_2$  solution.

As to the point 2., however, no mutual influence of the deposition of nickel and hydrogen has been observed. The hydrogen deposition "wave" on the curve does not change the position nor dimension, when nickel salt is added. Thus the overvoltage of hydrogen at the dropping mercury cathode is not lessened by the primary deposition of nickel. To illustrate this, polarogram 7 is adduced. It might be

added, that in electrolysis at the dropping mercury cathode any influence of the deposition of one sort of ions on that of another never has been observed. In mixtures of salts the ionic "deposition potentials" remain always quite independently constant. This has been especially thoroughly investigated by the present author in the mixt-



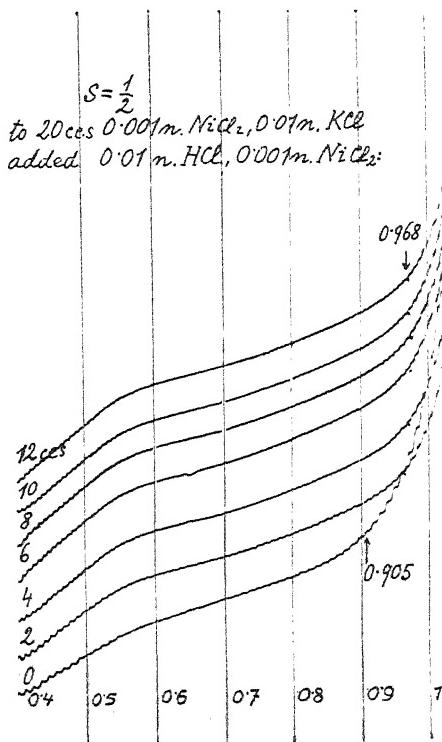
Polarogram 7.

ures containing the ions  $Co^{ii}$ ,  $Ni^{ii}$ ,  $H^{+}$ , further by R. Brdička in mixtures of ions  $Ni^{ii}$ ,  $Co^{ii}$ ,  $Fe^{ii}$ ,  $H^{+}$ , and J. Prajzler in mixtures containing  $Zn^{ii}$ ,  $Ni^{ii}$ ,  $Co^{ii}$ ,  $Fe^{ii}$ ,  $Mn^{ii}$  (hitherto unpublished).

However, careful observations of the bend due to the electro-deposition of nickel reveal small but distinct shifts towards more negative potentials effected by small additions of a dilute acid to a practically neutral dilute solution of nickel chloride.

The bends on current-voltage curves due to electrolysis of n. or 0.1 n.  $NiCl_2$  solutions showed no shifts, when the solutions were gradually more and more acidified. But when to a 0.01 n. solution of

nickel chloride, or to a more dilute one, acid is added to increase the hydrion concentration above millinormal, the shift of the "deposition potential" of nickel,  $\pi$ , becomes by several centi-volts more negative. Thus  $\pi$  in 0·01 n.  $NiCl_2$ , 0·01 n.  $KCl$  is —0·872 v. (observed with  $\frac{1}{2}$  sensitivity); after acidifying the solution to  $2 \times 10^{-2}$  n.  $HCl$ ,  $\pi$  became



Polarogram 8.

—0·906 v. The deposition bends observed on curves due to the acidified solution are not only replaced to the right hand side, but show at the same time a smoother and steeper procedure, the undulations — caused by dropping — being less pronounced. All this indicates that the deposition from an acidified solution proceeds more completely i. e. nearer to reversibility.

Still more pronounced is this effect on curves obtained in 0·001 n.  $NiCl_2$ . Polarogram 8. shows some of the curves due to this dilution. The lowest curve shows the bend at —0·905 v. (from the normal calomel zero); successive additions of the 0·01 n.  $HCl$  solution

effect a gradual shift till — 0·968 v. reached in a concentration of hydrions  $3\cdot7 \times 10^{-3}$  n. This position remains henceforth unchanged even when the acidity is increased considerably above the latter concentration of hydrions.

Many similar experiments were made, always with the same results as described above. Additions of neutral salts, like those of potassium or lithium chloride, produced no effect. On the other hand a solution of aluminium chloride, acidic from hydrolysis, produces the same effect as a dilute solution of pure acid.

Besides hydrochloric acid organic acids were tried. Of these acetic and propionic acid caused the displacement in the "deposition potential" of nickel ca. 50 millivolts, butyric ca. 35, valeric and oxalic acid ca. 20 millivolts.

### Theoretical discussion.

*The influence of increase of hydrions.* Let us first explain the small displacement of the "deposition potential" of nickel to more negative values due to slight acidulation. The fact that this effect is observable only in dilute solutions suggests, that the small additions of acid remove some product of hydrolysis, which deposits at a more positive potential than that of ordinary, hydrated, nickel ions.

Such products of hydrolysis can only be particles  $NiOH^+$  or  $Ni(OH)_2$ . The polarographic method is sensitive enough to indicate the presence of undissociated molecules  $Ni(OH)_2$  by an increase of current due to their reduction. We may expect that the electro-deposition of particles  $NiOH^+$  or  $Ni(OH)_2$  proceeds easier, since they must be less hydrated than the divalent nickel ions, the deposition of which seems hindered by their considerable degree of hydration (see below). A small amount of acid would then remove all these products of hydrolysis which deposit at a more positive potential and thus would cause negative deposition.\* Such a deposition of nickel from various sorts of particles occurring at different potentials is, however, only possible if these particles are not in a perfectly quick (mobile) equilibrium, otherwise all should deposit at the same voltage. Yet the study of electro-deposition at the dropping mercury cathode furnishes several examples<sup>12), 13)</sup> that electro-reduction of a substance takes place at different potentials if in the solution several forms exist, between which equilibrium establishes but slowly.

---

\* ) A similar phenomenon has been observed on the product of hydrolysis of cobaltous solutions by R. Brdička (hitherto unpublished).

*The action of dehydrating agents.* Nickel, like cobalt, possesses — according to Werner's theory of coordination — the ability to include molecules of water in its "inner sphere of coordination", forming e. g.  $[Ni(OH_2)_6]Cl_2$ . In solution the ion  $[Ni(OH_2)_6]^{++}$  is hydrated, binding an indefinite number of water molecules to its surface. Now such fully hydrated particles will require certainly a greater expenditure of energy for cathodic deposition from solution, than particles partially hydrated, since first water molecules must be removed before the ion may deposit. This would explain, why in more concentrated solutions, where the activity of water is lessened, the "deposition potential" becomes considerably more positive.

There is, however, a characteristic difference in the shape of the bend of the current-voltage curve at the "deposition potential" of nickel due to dilute solutions on one hand and those obtained in very concentrated solutions of calcium or lithium chloride on the other hand. In dilute solutions of nickel chloride and added electrolyte the bend is extended to a bow of a coefficient much greater than 0·030, expected at the reversible deposition of divalent ions; moreover, the shifts of the deposition potential due to a ten-fold dilution of the nickel salt are often greater than 0·060 v., although 0·030 v. should appear in the case of a divalent ion. However, in strongly concentrated solutions of calcium, lithium or hydrogen chloride, the bend showing on the curve the deposition of nickel ions is sharp, with the exact theoretic coefficient 0·030 and shifting by 0·030 v. when the nickel content is ten-times diluted. This points to a reversible, i. e. instantaneous establishing of equilibrium in the electrode process of metallic deposition. It is significant that elevation of temperature improves the character of "irreversible deposition" to that of a "reversible" one characterized by ideal current-voltage curves and accompanied by linear temperature coefficients of decomposition voltage, which are again thermodynamically expected if no chemical complication hinders the electrode process.

To explain this change from the irreversible deposition to the reversible one the simultaneous action of the large mass of chloride ions and dehydration due to the mass of cations must be considered.

Hereby are the hydrated nickel ions deprived of their water molecules and chloride ions penetrate into the inner sphere of coordination. Thus particles  $[NiCl_n]^{(n-2)}$  are formed, in which the chloride ions are — in the sense of Fajans<sup>14)</sup> — very deformable. Now in the strong electric field of the cathodic interface deformable ions must be more easily removable from the central nickel ion than the

much less deformable water molecules or molecules of organic solvents.

Indeed the form of the deposition bends observable on curves obtained in strongly concentrated solutions of alcohols or glycerin, bear the character of irreversible deposition (coefficient 0·060 or greater). Also in concentrated solutions of nitrates or sulphates of nickel in the presence of much calcium nitrate or lithium sulphate the bends remain "irreversible", just as in dilute solutions.

The slow rate of dehydration, which is here proposed to explain the small increase of current with increasing voltage, must however, depend on the applied E. M. F., otherwise the current would soon be limited by the possibly greatest rate of dehydration. Such influence of the applied E. M. F. upon the rate of dehydration is easily comprehensible, if the electric field, acting upon the hydrated particles at the interface, helps to tear the dipole water molecules apart from the bare nickel kations, in virtue of the action of the interfacial potential gradient like in the case of molecules of mercury compounds<sup>15)</sup> in electrolysis of e. g. mercuric cyanide.

This explanation, proposed for anomalies observed in nickel solutions, is thus, on the whole, identical with that given in the case of similar anomalies encountered in cobaltous chloride solutions.

A further similarity between the two elements will become obvious in Part II. of these investigations, carried out with a spectroscopic method, which will be described later on.

### Summary.

Nickel has been found to deposit reversibly at the dropping mercury kathode only from solutions with a large concentration of calcium or lithium chlorides (above 6·4 n.) at room-temperature or from less concentrated solutions at temperatures nearing 100° C.

The kathodic deposition potential of nickel from solutions with great amounts of dehydrating chlorides added is by ca. 0·3 v. more positive than the potential at which nickel deposits from pure solutions with the same concentration of nickel salt.

Hydrions do not interfere with the deposition of nickel, nor does the primary deposition of nickel at the dropping mercury kathode influence the overvoltage of hydrogen deposition. A slight influence of acidity noticeable on the bends of the current-voltage curves has been explained by the removal of the product of hydrolysis in dilute solutions of nickel chloride.

The irreversible deposition of nickel from dilute solutions is explained by slow dehydration of nickel ions, which are hydrated even in the inner sphere of coordination, whereas the reversible deposition in very concentrated solutions of chlorides is supposed to take place from complexes  $[NiCl_6]^{(n-2)^+}$ , from which the deformable chloride ions are easily removed in the strong electric field of the cathodic interface.

*Received November 22nd, 1930.*

*The Physico-chemical Institute,  
Charles University, Prague.*

### Literature.

- <sup>1)</sup> R. Brdička and M. Pavlík: *Collection 2*, 120, (1930).
- <sup>2)</sup> J. Heyrovský and collaborators: *Rec. Trav. Chim.* 46, 488 (1925).
- <sup>3)</sup> J. Heyrovský and B. Souček: *Compt. Rend.* 183, 125 (1926, 12. VII.).
- <sup>4)</sup> S. Glasstone: *J. Chem. Soc.* p. 2887 (1926, Nov.).
- <sup>5)</sup> M. M. Haring and E. G. Van den Bosche: *J. Phys. Chem.* 33, 161 (1929).
- <sup>6)</sup> J. Heyrovský: *Trans. Faraday Soc.* 19, 692 (1924).
- <sup>7)</sup> N. V. Emelianova: *Rec. Trav. Chim.* 46, 528 (1925).
- <sup>8)</sup> R. Brdička: *Collection 2*, 489 (1930).
- <sup>9)</sup> J. Heyrovský: *Phil. Mag.* 45, 303 (1923).
- <sup>10)</sup> J. Heyrovský: *Trans. Faraday Soc.* 19, 692 (1924).
- <sup>11)</sup> N. V. Emelianova and J. Heyrovský: *ibid.* 24, 257 (1928).
- <sup>12)</sup> I. Pines: *Collection 1*, 429 (1929).
- <sup>13)</sup> M. Shikata: *Mem. Agric. Kyoto Imp. Univ.* No. 4, p. 19 (1927).
- <sup>14)</sup> K. Fajans: *Naturwiss.* p. 165 (1923).
- <sup>15)</sup> W. Kemula: *Collection 2*, 502 (1930).

## NEW BOOKS.

J. V. Dubský: **Selbsttätige Filtrationsapparate** (Automatic filtration apparatus) pp. 32, with 43 figures. Georg Thieme, Leipzig 1931, Price R.M. 3.

The author has decided to publish this booklet in order to save trouble for many laboratory workers, who cannot afford the time to follow in the vast modern literature the development of requisite apparatus and often "discover" things already described elsewhere in a perhaps more perfect form. An ingenious original apparatus (p. 29), constructed by the author, is one of these rare cases of a real innovation, which even a very scrupulous perusal of literature cannot show as anticipated.

The publication is adorned with careful drawings of some 30 types of various automatically working filtration apparatuses. These are ordered systematically according to their mechanic principles and accompanied by precise data of their inventors, all possible modifications and re-inventions being mentioned. This book becomes thus the most complete bibliographical sketch, which in this branch is imaginable.

We welcome this booklet for its admirable completeness and great practical value, wishing that more monographs of this kind treating of other laboratory apparatus might appear, following its example.

O. Tomíček.

V. Kubelka und V. Němec: **Die quantitative Gerbmittelanalyse** (Quantitative analysis of tannins). Pp. IX and 121. — Wien, Verlag von Julius Springer, 1930. — RM. 450.

The authors hint in the preface at the difficulties arising at present in different countries from the inconsistent prescriptions concerning the analysis of tannins. For this reason the authors consider in their booklet all original and official analytical methods.

In the first chapter the general procedure of the analysis of tannins is described; whereas in the second, the drawing, storing and preserving of the samples is treated.

In the third chapter the authors mention the preparation of the analytical solution and the procedure of grinding natural tannins. Dealing with the extraction of tannins, they define first the requirements as to the quality of distilled water and describe the usual forms of extracting apparatus and the precise manner of handling them. A table giving the amounts of the extracts to be dissolved in one litre of the analytical solution contains also synthetic tannins; the reviewer thinks, however, that the current method of analysis is not suitable for this group of tannins.

The fourth chapter deals first with the determination of the density of the extracts, for which purpose a pycnometer with a capillary stopper is recommended, but according to the experience of the reviewer a pycnometer with a flat grinding and cover glass is better for liquid extracts. For dilute solutions, e. g. the tan liquors, the densimeter is quite sufficient. In the direct estimation of water by drying, the reviewer thinks it absolutely necessary, after weighing the extract, to add so much of distilled water, that the extract can form a homogeneous layer on the

bottom of the dish. As to the estimation of «insoluble» substances the authors point to the absurdity of it for colloidal solutions and give therefore only the current international prescriptions as precisely as possible in order to minimize the divergencies in the results of different analysts. For concentration experiments the authors recommend only the determination of the sediment volume, which is certainly sufficient.

The fifth chapter written by the first of the authors is an excellent survey of all possible methods of estimating tannins. It shows clearly the difficulties of the subject and describes in detail especially the methods based on the indirect estimation of tannins by means of the hide powder. Both leading procedures, the filter or mixing method and the shaking method, are described very fully, so that there is no danger of inconsistent analyses, if only the used hide powder answers the prescriptions.

The sixth chapter is devoted first to the determination of sugars in tannins. The reviewer regrets that the precise electrolytical method for estimating copper is not mentioned. The authors describe further the determination of ashes in tannins, and in a part dealing with the estimation of colour of tannins the procedure with Lovibond's tintometer. In dealing with the estimation of acidity in tannin solutions the authors mention briefly the Kubelka-Wagner method.

The last chapter contains examples of analytical calculations and hints as to the valuation of analyses.

On the whole it may be said that the book treats the subject quite exhaustively.

B. Köhler.

R. Vondráček: *Úvod do metalografie* (Introduction to metallography). 2nd. edition. Pp. VII and 135, 67 fig. and VII tables, 18×26, 5 cms. — Published by the Česká Matica Technická, Praha, F. Řívnáč, 1930. — Kč 36.

This is a revised and considerably enlarged edition of a work published first in 1920.

In the preface the author says: »The first and main purpose of this book is to elucidate the fundamental notions and methods of metallography and to explain, how the results of metallographic research can be applied in technical practice. It matters a great deal for the reader to understand the theoretical principles of metallography and in using them to get accustomed to thinking precisely and reliably without uncertain guesses about properties of metals, their working up and serviceability. A little imagination is, of course, not without use to the metallographer, because he has often to infer from the mere microscopic texture of a metal the influences it probably underwent in its past. These inferences, however, must stand scientific criticism and should be as far as possible starting points for further tests to be carried out in order to corroborate those inferences.«

The scope of the book can be described best by the author's own words on the aim of metallography: »In the present outline we conceive this science in a broad sense, comprising besides the description of the physical, chemical and technological properties of metals and alloys and the methods for investigating these properties also the valuation and testing of these properties as to their practical applicability... Using the term »metallography« for the science of metals in this broader sense we differ from some older, especially German authors, who used this term above all for the investigation of the microscopic structure of alloys and the methods devised to this end, whereas other lines of research on metals

and alloys were denoted by them as »physics of metals«, »science of metals« (Metallkunde) etc. The gradual change in the meaning of the word »metallography« is connected with the historical development of the subject, in the first phase of which the determination of the structure of alloys was indeed of principal importance, the microscopic and thermal analyses being the main working methods. Microscopy was soon valued also by technical practice as an important control for recognizing defects in metallic fabricates. Metallographic investigations have brought so much light into the theory and practice of the technological testing of metals and concerning the selection of efficient methods for working up and using of metals, that the boundaries of metallography were of necessity considerably extended. However, metallography itself needed also these different physical tests as e. g. measurements of strength, hardness, dilatability, electric conductivity and magnetic properties, in order to be able to solve its own problems. Metallography which would confine itself to a mere description of equilibrium diagrams of alloys and to microscopic techniques would be also for technical purposes a very incomplete science.

The headings of the twenty three chapters which the book contains, are : Structure of metals. Crystallization. Cooling curves. Allotropy. Nature of alloys. Solidification of alloys. Eutectic system. Other modes of solidification. Alloys of iron and carbon. Technical kinds of the alloys of iron and carbon. Thermal treatment of metals and alloys, especially of steels. Volume relations. Mechanical properties. Electric and thermal conductivity of metallic substances. Magnetic properties. Alloys of iron with other elements. Alloys of iron with manganese and nickel. Tool steels. Alloys of iron with chromium, tungsten, molybdenum and vanadium. Gases and slags in metals. Macroscopic tests. Chemical properties, corrosion and protection of metals. Copper and its alloys with non-metals and with lead. Brass, bronzes and other copper alloys. Aluminium and its alloys. Alloys of other metals. The aim and history of metallography. Literature.

The book ends with a list of the usual etching reagents and a detailed index.

Notwithstanding its wide scope and limited extent, the book is very compendious and well balanced, stress being laid on a careful exposition of the main principles and methods. The technically most important alloys are treated in considerable detail. In comparison with the first edition this one is thoroughly brought up to date both in the general as well as in the special part, many modern methods and alloys being discussed. The reviewer would only recommend for a future edition to treat more fully the method of investigating metallic systems by means of X-rays. A reproduction of a complete series of Roentgenograms of sections through a simple binary system would be very instructive.

The forty microphotographs chosen carefully from literature and especially also from Prof. Vondráček's own work are very well reproduced and their study is much facilitated by a separate, rather detailed description.

Professor Vondráček is to be congratulated with this production placing into the hands of students and teachers a manual of metallography which stands by no means behind the foreign metallographies of similar extent, written by recognized authorities.

A. Šimek.

## ON THE DETERMINATION OF TRACES OF ELEMENTARY OXYGEN. — PART I

by D. F. NOVOTNÝ and F. TOUL.<sup>\*)</sup>

During our investigations of reactions, which take place under various conditions in gaseous mixtures of acetylene and nitrogen we had to verify their composition by a very careful preparation of both gases and to ascertain as much as possible their purity. In the case of nitrogen the nature of our experiments required absolute absence of free oxygen. We, therefore, proceeded to determine it by a special modification of the Winkler-Romijn<sup>1)</sup> method for gaseous mixtures, further the Binder-Weinland<sup>2)</sup> method, and finally the physico-chemical polarographic method of J. Heyrovský.<sup>3)</sup> The procedure, according to the methods of Winkler-Romijn and Heyrovský concerning qualitative and quantitative tests of oxygen, lead to quite agreeing negative results; but with the Binder-Weinland method we met with some discordance, which induced us to pay much attention to this method, and to attempt to explain the ascertained divergences and elucidate their nature. Besides the above reasons, we were interested in the Binder-Weinland method on account of its being recommended in treatises on gas analysis.<sup>4)</sup> The method has only been subjected to a critical investigation by Moser.<sup>5)</sup> Although the principle is by the latter author considered to be correct, he still modifies it considerably according to his experiences, though it is not clear, wherein the improvement consists; he likewise (in agreement with our knowledge quoted below) pays attention to the preparation of hydrogen recommending also a more careful procedure in the preparation of reacting solutions and shows that the oxygen reaction is positive very often before applying to analysis. He gives also advice how to proceed in order to obtain a definite result. Thus Moser's work points out that the Binder-Weinland method as stated originally has a number of faults, which have to be explained.

<sup>\*)</sup> Presented before the Česká Akademie Věd a Umění (Czech Academy of Sciences and Arts) April 14, 1931.

In a designed apparatus the authors dissolve (in an atmosphere of hydrogen) pyrocatechol and ferrous ammoniumsulphate in water entirely free from oxygen, and slightly acidified by sulphuric acid. After a prolonged bubbling with hydrogen freed from oxygen in an exactly prescribed manner, a certain amount of a dilute solution of potassium hydroxide, likewise free from oxygen, is added, until the reacting solution has a distinctly alkaline reaction. If all precautions are taken as in the work quoted above, the pyrocatechol ferrous acid has also to be free from ferric acid ( $Fe[C_6H_4O_2]_3H_3$ ) even in alkaline medium and therefore the solution should remain colourless. By the

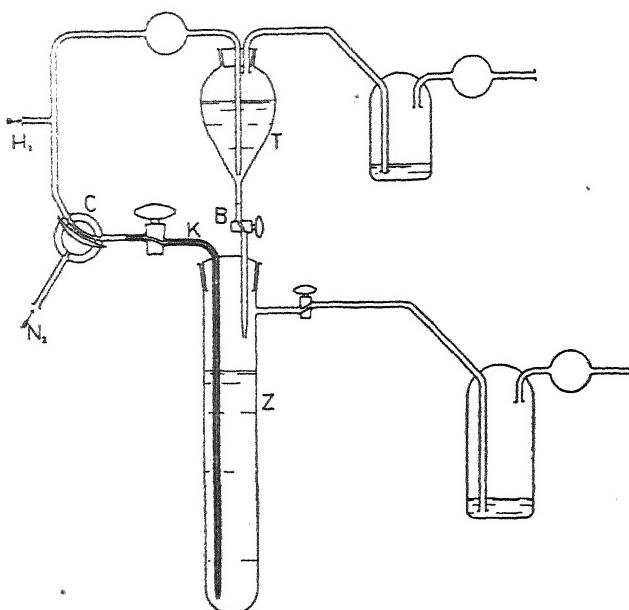
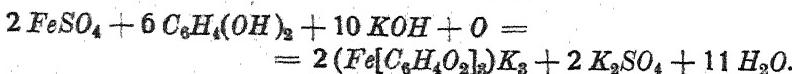


Fig. 1.

introduction of the gas to be tested into solution a brilliant red colouration shall appear even in the presence of slightest traces of oxygen, either in the conduction capillary or at the surface of the solution, which is in contact with the gas in the apparatus. The resulting reaction can be formulated according to this equation:



When applying this method to nitrogen which we have analysed, we at first worked precisely according to the directions of the authors;

however when constructing the apparatus (Fig. 1) we had to make a number of improvements and alterations, as according to our experience after preliminary experiments its construction does not allow guaranteed and definite results.

In the first place, we did not connect the individual parts of the apparatus merely by rubber tubing, but we constructed the whole apparatus only from glass by fusing it together. We replaced the rubber stopper closing the cylindrical vessel *Z*, by a well fitting air tight unpolished glass-ground joint, which passed the *T*-tube and the capillary *E*. We arranged also the stopper of the *T*-tube by placing a doubly bored rubber stopper into its neck, through which entered the first tube for hydrogen extending to the tap *B*; through the other hole passed a tube bent at right angle, which led out superfluous hydrogen through a small water-closing. Through these changes we ensured perfect airtightness of the apparatus. In the tube itself there was in our arrangement, even with the interruption of passage only an atmosphere of hydrogen.

Further we did not connect the tube with the analyzed gas in the primitive way of the authors, but by means of a three-way-tap, which reduced all errors arising from this operation to a minimum. With such an apparatus we first of all analyzed our nitrogen.

For removal of oxygen we used purest nitrogen, chiefly for two reasons. First we did not trust entirely the purity of hydrogen, prepared according to the authors in Kipp's apparatus and purified in two Drechsler wash-bottles by an alkaline solution of sodium hydrosulphite, prepared according to Franz;<sup>6)</sup> secondly we ascertained from careful previous tests by the Winkler-Romijn and Heyrovský methods, that the nitrogen in question does not contain any oxygen. By a number of experiments, however, it was proved, that the reaction is always positive i. e. that the very first drops of a solution of potassium hydroxide produce a red colouration in pyrocatechol, which after the change to the alkaline reaction becomes permanently red, and that by further bubbling its colour becomes even darker and darker. These surprising results led us to the conclusion, that nitrogen, which possesses no reducing properties whatever, cannot remove absorbed oxygen, and for this reason, we proceeded to further experiments, in which we made use of hydrogen prepared according to the prescriptions of the authors for expelling the gas. The results were, however, even less satisfactory.

To investigate this discordance, we first carried out an analysis of the reagents used, viz. pyrocatechol and ammonium ferrous-

sulphate. Pyrocatechol in its purest commercial form (twice resublimed) quite answered our requirement, while ammonium ferrous-sulphate (Merck "zur Analyse") contained in solution a small amount of ferric ions (colouring potassium sulphocyanate pale reddish). As it may be presumed, that hydrogen which is not in nascent state does not reduce traces of ferric ions, we made a few experiments to see whether the solution in the apparatus, before the admission of the gas to be analyzed, does not contain ferric ions.

In the first series of experiments we added a small amount (about 5%) of pure finely powdered zinc (Kahlbaum "zur Analyse"), to the mixture of pyrocatechol and ammonium ferrous-sulphate, and an equivalent amount of  $H_2SO_4$  to water, in order that all zinc during the expulsion might dissolve, and the hydrogen in nascent state reduce ferric ions. The results, however, differed in no way from the previous ones.

In the second series of experiments, we used instead of ammonium-ferrous-sulphate powdered iron (Ferrum reductum "zur Analyse") reduced again in pure and dry hydrogen. We mixed the necessary amount of this with pyrocatechol and dissolved it in a hydrogen atmosphere in sufficient amount of ca. 10% sulphuric acid previously freed from oxygen. In these cases also the oxygen test was positive.

Finally we ascertained that the hydrogen was absolutely free from oxygen. A careful polarographic analysis made by means of the dropping mercury cathode showed that two hours after letting the Kipp's apparatus work hydrogen does not contain oxygen and that, therefore, the colouration cannot be due to its presence.

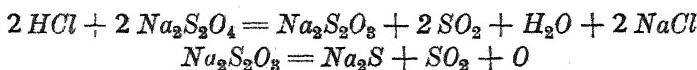
As the discordances with the Binder-Weinland method can be due to faults in construction of the apparatus or in some reagents, we next tried to eliminate such possibilities. Besides the already mentioned improved form of the Binder-Weinland apparatus, we always used for preliminary expelling perfectly pure and dry hydrogen prepared in Křepelka's<sup>7)</sup> original apparatus for atomic weight determinations. The gas obtained from pure zinc and distilled hydrochloric acid passed first a system of Richard's washers, filled gradually with an alkaline solution of sodium hydrosulphite and an alkaline solution of potassium plumbite (in all 5 vessels), further by a tube containing melted potassium hydroxide, in which hydrogen was partially dried and entered a porcelain pipe electrically heated to red heat and filled with platinum pumice and a copper spiral. From this it passed through three long tubes containing remelted potassium hydroxide and left the apparatus through a tap. Before use

the apparatus was left three hours in action in order to be thoroughly freed from air in all its parts; then it was connected to a Binder-Weinland apparatus and tested in the method prescribed with ammonium-ferrous-sulphate, and with reduced powdered iron.

Even now, however, the red colouration appeared quite clearly immediately after the first drops of potassium hydroxide were added, but became lasting only after the change of the acidic medium into an alkaline one, i. e. after the dissolution of the primarily formed fine white precipitate of ferrous hydroxide. The tinge of the solution becomes, however, after total alkalinization distinctly lighter than with hydrogen in the previous experiments. All the same we cannot support the authors' statement, that by following their instructions we can get none or only a pale rose colouration of the solution. At the same time the speed of darkening is considerably slower, so that only after 50 minutes we reach the same stage which appeared in the previous experiments already after 10 or 15 minutes. The same results were obtained with hydrogen, prepared in an apparatus according to Tamele-Bayerle,<sup>5)</sup> and also with nitrogen, which was added after a preliminary expulsion with pure hydrogen. For the sake of control a polarographic determination of both hydrogens (Křepelka and Tamele-Bayerle) was made, with the greatest sensitivity of the galvanometer. The polarograms showed always negative results, i. e. absence of oxygen.

Finally we attempted to seek the differences between the statements of the authors' and our own experiences in the action of light which might oxidize in presence of pyrocatechol ferrous ions into ferric. An experiment was therefore made with pure hydrogen in absolute darkness (light was removed before the dissolution of the mixture) and hereby it could have been shown that a visible radiation had no influence on the speed of reaction.

The presence of sulphur dioxide in the hydrogen used for expulsion offers another possibility of explanation. If we use for zinc dissolution more concentrated hydrochloric acid in Kipp apparatus the gas carries with it a considerable quantity of hydrogen chloride which is either neutralized in an alkaline solution of sodium hydrosulphite or liberates besides other substances sulphur dioxide. The procedure can be roughly denoted by the equations:



by which the oxygen evolved combines with superfluous hydrosulphite.

In order to investigate this possibility we added during the course of analysis to pure hydrogen a small amount of sulphur dioxide, prepared in the manner already described. The arrangement of the experiment is shown in Fig. 2. Hydrogen passes from the apparatus *A* to the *T*-tube, from where it can pass either to the funnel *a*, or to the second *T*-tube; through one arm it enters into the capillary of a Binder-Weinland apparatus and through the other is connected by means of a three-way tap *K* with the apparatus for sulphur dioxide.

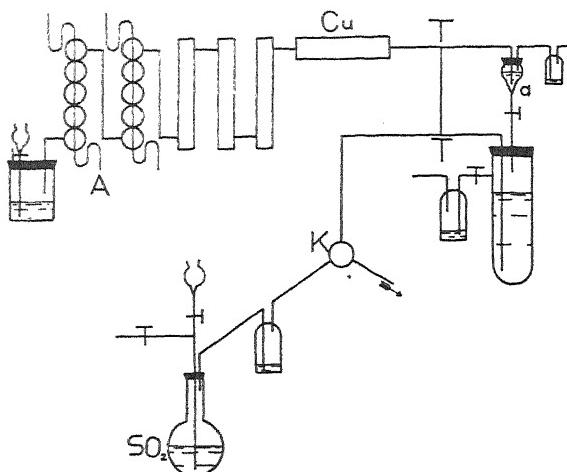


Fig. 2.

The latter consists of an Ostwald retort with a ground neck-joint provided with a tap and a side-tube fused to the funnel for equalization of pressure. The gas passes through a washer filled with sulphuric acid and to a further apparatus at the tap *K*. A solution of pure sodium sulphite with concentrated sulphuric acid was used for the preparation of sulphur dioxide, the reacting mixture being gently warmed on a water-bath. The procedure during the experiment was the following: After expelling air from the hydrogen apparatus, the Binder-Weinland apparatus was filled with the reacting mixture and the solution, and oxygen was driven out from all the conducting tubes as far as the tap *K*, after which the latter was turned off and the mixture dissolved under a constant passage of hydrogen. Meanwhile the Ostwald retort was filled and the apparatus for sulphur dioxide started working. The gas penetrated first through the washer and the tap *K* to the outlet and after an

hour's passage the reactive mixture was made alkaline which caused the usual red colouration; thereupon a definite amount of sulphur dioxide was admitted to the apparatus. In a short time the mixture loses its colour entirely. After further addition of a solution of potassium hydroxide, the red colouration once more appears, but can be removed again by a further addition of  $SO_2$ . After opening the vessel, it was, however, ascertained that the reaction became acid; the decoloration is consequently, not an effect of reduction. Besides from analysis of hydrogen prepared according to the authors, we proved, that it only contains a small trace of sulphur dioxide, which in this concentration has probably no influence on the course of reaction.

The above mentioned experiments and experiences thus show:

I. The solution of ammonium ferrous sulphate in alkaline medium is always coloured red, and this tinge arising in an atmosphere free from oxygen, in the presence of pyrocatechol-ferric-acid, cannot be removed even by hydrogen in nascent state.

II. This tinge is not caused by the presence of traces of oxygen in the gases, nor from other impurities.

III. The analysis cannot be so arranged, that the oxygen test be negative before the admission of the gas investigated, no matter whether we use the apparatus and reagents precisely according to the authors, or in an improved arrangement and with perfectly pure material. The method is, therefore, in no wise precisely reproducible. We cannot, however, explain our disagreement with the authors' results shown in these two sets of experiments.

IV. It is concluded, that the Binder-Weinland method is unsuitable for qualitative estimation of small amounts of oxygen, neither in the proposed form nor in an improved arrangement; all the less it is suitable for quantitative analysis. As the red colour of the reacting solution is very sensitive to impurities and cannot be fixed in any way, it is impossible to use it for colorimetric tests in the way as the authors suggest. Thus it cannot be used successfully in gas analysis. We could also in our special case judge of the absence of oxygen in nitrogen mixtures by comparing the effect with that of hydrogen, which was beyond doubt free from oxygen. But in general such a comparison cannot be made. We therefore attempted to find for our purpose some other method, which would be free from faults and equally highly sensitive. We had in our minds chiefly the Winkler-Romijn method, which has a great advantage in its sensitivity, quantitative course and being thoroughly worked out, not only by its authors, but also by all those, who have taken

serious interest in the analysis of water; one disadvantage remained for us, that its original and hitherto general use, concerned only oxygen dissolved in water and never in gaseous mixtures. We attempted therefore to apply the above-mentioned method for gaseous mixtures. A large number of such experiments had been carried out previously. Lubberger<sup>9)</sup>) attempted to solve the problem, was however unable to complete it and was compelled to modify it considerably. He carried out the analyses in a Bunte burette, and after the reaction he titrated the contents of the burette in a vessel.

The disadvantage of this method lies in the relatively small amount of analyzed gas taken for the work (ca 100 ccs), which does not allow sufficient reliability of the results in the presence of a small amount of oxygen. Besides this, the necessary reagents in aqueous solution are not freed from absorbed oxygen, water being used according to O. Pfeiffer's<sup>10)</sup> method, in which oxygen is removed from water so inconveniently that is contaminated by foreign matter, which may considerably alter the course of the reaction. There is no objection to an approximate and chiefly qualitative analysis according to Lubberger, but it is unsuited for exact work.

Chlopin<sup>11)</sup> made a further attempt to apply Winkler-Romijn's method. By means of a quite simple apparatus he obtained fairly good results, but he made the controlling analyses only with air (oxygen contents ca 20%), without finding out how the method is suitable in the case of a small amount of oxygen. Likewise he does not say how sensitive it is. Objections may also be made against the method of preparing water for the required solutions. Chlopin quickly cools down water after prolonged boiling, in order to reduce as much as possible the reabsorption of oxygen from air, but does not remove its last traces before analysis by bubbling of hydrogen.

Considering the above-mentioned objections, we decided to use again experimentally the relatively convenient and quick method of Winkler-Romijn, considering all the factors mentioned above, which may occasion approximative results, and chiefly with regard to testing of very small amounts of oxygen in gases. We made an advantageous use of the method for qualitative analysis of nitrogen; its definite working out, as well as experiments which bear on the quantitative tests, are the subject of our further investigations.

This part of our studies for the estimation of traces of elementary oxygen in gases, the results of which we publish in advance, was carried out in the laboratory of Professor J. Křepelka, who kindly

placed to our disposal not only the material required for experiments, but helped us in many difficulties of the problem. Our best thanks are due to him.

The polarographic tests were made with the kind help of Dr. B. A. Gosman, to whom the authors are also indebted.

*Institute of Inorganic Chemistry,  
Charles' University, Prague.*

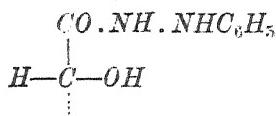
#### Literature:

- <sup>1)</sup> *Ber.* 21, 2843 (1888); 22, 1764 (1889).  
*Žurnal Rushago Fysiko-chemičkago obščestva* 39, 246 (1897).  
*Z. anal. Chem.* 53, 665 (1914).
  - <sup>2)</sup> *Ber.* 46, 256 (1913).
  - <sup>3)</sup> *Časopis čsl. lekárnictva* VII. 242 (1927).
  - <sup>4)</sup> L. Moser, *Die Reindarstellung von Gasen*, 79.
  - <sup>5)</sup> *Z. anorg. Chem.* 110, 129 (1920).
  - <sup>6)</sup> *Ber.* 39, 2069 (1906).
  - <sup>7)</sup> J. H. Křepelka: *Rozpravy České Akademie* XXXII., 39 (1923).  
*Amer. Chem. Soc.* 46, No 6. (1924).
  - <sup>8)</sup> *Chem. Listy* 18, 389 (1924).
  - <sup>9)</sup> *Journal für Gasbeleuchtung* 41, 695 (1898).
  - <sup>10)</sup> Lunge-Berl: *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden* III., 84 (1923).
  - <sup>11)</sup> *Archiv für Hygiene*: 34, 71 (1899); 37, 323 (1900).
-

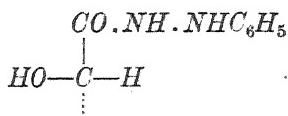
# SUR LE POUVOIR ROTATOIRE DE CERTAINES HYDRAZONES SUCRÉES EN RELATION AVEC LA STRUCTURE STÉRÉOCHIMIQUE AU CARBONE $\alpha$

par E. VOTOČEK, F. VALENTIN et O. LEMINGER.

Les rapports entre la configuration des dérivés hydraziniques des sucres ou des acides dérivés des sucres ont plusieurs fois fait l'objet d'investigations. Les premières observations à ce sujet sont dues à Levene et Hudson.<sup>1)</sup> Ces savants américains constatèrent en effet que celles parmi les phénylhydrazides qui sont dextrogyres, présentent leur oxhydryle  $\alpha$  du côté droit de la chaîne carbonée conçue verticale:



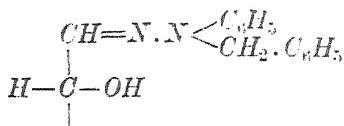
alors que celles qui possèdent en  $\alpha$  une configuration contraire, c'est-à-dire présentent l'oxhydryle  $\alpha$  du côté gauche:



sont lévogyres.

La règle fut étendue par les chimistes hollandais Weermann,<sup>2)</sup> van Wijk<sup>3)</sup> et Mlle van Marle<sup>4)</sup> aux amides aldoniques et aux hydrazides simples dérivées de la diamide  $NH_2.NH_2$ . En d'autres termes, elle fut confirmée d'une façon générale pour toutes les amides, qu'elles soient simples ou substituées.

D'autres observations rentrant dans le domaine qui nous occupe ont trait aux benzylphénylhydrazones sucrées. En comparant le signe de rotation de 11 benzylphénylhydrazones de ce genre, M. Hudson<sup>1)</sup> entrevit la régularité suivante: Celles, parmi ces hydrazones, dont l'oxhydryle  $\alpha$  était à droite de la chaîne sucrée imaginée verticale:



tournaient à gauche, et, inversement, celles dont l'oxhydryle  $\alpha$  était à gauche, étaient dextrogyres.

Toutefois, la règle entrevue par M. Hudson était loin d'être vérifiée aussi exactement que l'avait été la règle Levene-Hudson relative aux phénylhydrazides aldoniques, parce que les pouvoirs rotatoires des diverses hydrazones (tirées de la littérature respective) ne se rapportaient point à un même solvant. Chez 6 des hydrazones citées, le solvant employé était l'alcool méthylique, chez 2 hydrazones c'était l'alcool éthylique, dans un autre cas c'était même la pyridine.

Or l'expérience acquise à notre laboratoire au sujet de la rotation des hydrazones sucrées fait voir que le choix du solvant n'est pas sans influence sur le pouvoir rotatoire, notamment que dans certains cas le signe de rotation peut devenir contraire pour la même hydrazone dissoute dans 2 solvants différents. C'est ainsi que la méthylphénylhydrazone de glucose, dextrogyre en solution dans l'alcool méthylique, apparaît lévogyre dans d'autres solvants, comme par exemple dans l'alcool isopropylique et notamment dans la pyridine ou la quinoléine.

Un autre défaut des données numériques dont M. Hudson déduit la régularité signalée plus haut, c'est que les rotations en question ne sont pas suffisamment définies, car il n'est pas indiqué dans tous les cas s'il s'agit du pouvoir rotatoire initial ou de celui qu'on observe au bout d'un temps suffisamment prolongé. D'ailleurs, M. Hudson se rend parfaitement compte de ces défauts en n'admettant qu'une validité probable de la règle du signe de rotation des benzylphénylhydrazones sucrées. Il s'exprime en effet de la façon suivante: »Nevertheless, the existing data indicate that such a relationship probably holds.« (Voir le tableau de M. Hudson, p. 252.)

Étant donné que la détermination du signe de rotation des benzylphénylhydrazones sucrées peut servir comme auxiliaire lors de l'établissement de la configuration des sucres respectifs, nous avons entrepris d'établir sur des données plus étendues si l'observation de M. Hudson constitue une véritable règle stéréochimico-optique ou non.

A cet effet, nous avons tâché d'augmenter avant tout le nombre des données expérimentales par l'étude d'autres benzylphénylhydrazones sucrées appartenant aux séries pentosique, méthylpentosique, hexosique et même heptonique, en employant pour tous nos essais un même solvant, dans l'espèce l'alcool méthylique. Nous avons

Tableau de M. Hudson.

Benzylphénylehydrazone de:	Position du groupe OH au carbone $\alpha$	$[\alpha]_D^{20}$	Solvant
érythrose <i>d</i>	à droite	— 32° <sup>0</sup>	Alcool éthylique
méthyltétrose (dérivé de rhamnose)	»	— 6·5°	» »
arabinose <i>l</i>	»	— 12·1°	Alcool méthylique
rhamnose <i>l</i>	»	— 6·4°	» »
glucose <i>d</i>	»	— 33° <sup>0</sup>	» »
galactose <i>d</i>	»	— 24° <sup>0</sup>	» »
érythrose <i>l</i>	à gauche	+ 32·8°	Alcool éthylique
lyxose <i>d</i>	»	+ 26·4°	» »
fucose	»	+ 9·1°	Pyridine
mannose <i>d</i>	»	+ 29·8°	Alcool méthylique

étendu ces mesures dans l'alcool méthylique également aux hydrazones dont le pouvoir rotatoire dans le tableau de M. Hudson se rapporte à d'autres solvants. Nos observations portent sur les sucres suivants: l'arabinose *l*, l'arabinose *d*, le xylose *d*, le lyxose *d*, le rhamnose *l*, le rhodéose, le fucose, le mannose *d*, le rhamnohexose *a*, le glucoheptose *a*. Dans tous ces cas, le signe de rotation a pu être trouvé, indifféremment en solution fraîche ou vieille, en accord avec la déduction de M. Hudson, de sorte qu'il est plus légitime dorénavant de parler d'une règle de Hudson relative au signe de rotation des benzylphénylehydrazones sucrées. Voici, à titre de document, le tableau suivant:

## Notre tableau des benzylphénylehydrazones sucrées.

Benzylphénylehydrazone de:	Position du groupe OH au carbone $\alpha$	$[\alpha]_D$ initial	$[\alpha]_D$ final	Solvant
arabinose <i>d</i>	à gauche	+ 9·3°	+ 11·9°	Alcool méthylique
arabinose <i>l</i>	à droite	— 14·8°	— 11·5°	» »
xylose <i>d</i>	»	— 20·3°	— 20·3°	» »
lyxose <i>d</i>	à gauche	+ 22·8°	+ 23·5°	» »
rhamnose <i>l</i>	à droite	— 10·4°	— 7·4°	» »
rhodéose	»	— 14·9°	— 14·9°	» »
fucose	à gauche	+ 14·9°	+ 14·9°	» »
mannose <i>d</i>	»	+ 23·1°	+ 24·6°	» »
$\alpha$ -rhamnohexose <i>l</i>	»	+ 15·8°	+ 15·8°	» »
$\alpha$ -glucoheptose <i>d</i>	à droite	— 21·6°	— 22·2°	» »

Il nous a paru intéressant de rechercher si une régularité analogue apparaîtrait également chez d'autres hydrazones secondaires, notamment celles renfermant un groupe alcoyle un peu lourd ou deux groupes aryle. Dans ce but, nous avons soumis à l'étude les éthylphénylhydrazones, les butylphénylhydrazones et les diphenylhydrazones de différents sucres. Nous n'avons pas eu de peine à constater que le signe de rotation de ces hydrazones n'offre aucune régularité en ce qui concerne la position stérique de l'hydrogène et de l'oxhydrile liés au carbone  $\alpha$ .

Nous nous mêmes ensuite à étudier les *p*-chlorobenzylphénylhydrazones et les dibenzylhydrazones sucrées. La première des hydrazines respectives n'est point décrite jusqu'ici dans la littérature, et nous avons dû la préparer d'abord, ce que nous avons réalisé en faisant agir le chlorure de *p*-chlorobenzoyle sur la phénylhydrazine. Dans la partie expérimentale de notre mémoire nous donnons la description de la dite préparation, puis celle de quelques-uns de ses dérivés non sucrés (les dérivés de benzaldéhyde, d'acétone, de furfural), enfin celle des *p*-chlorobenzylphénylhydrazones des sucres suivants: de l'arabinose *l*, de l'arabinose *d*, du xylose *d*, du lyxose *d*, du ribose *d*, du fucose, du mannose *d*, du galactose *d*, du rhamnose *a*, du glucoheptose *a*.

Chez toutes ces hydrazones s'est révélée, en solution dans l'alcool méthylique, une règle analogue à celle de M. Hudson, et les valeurs numériques des pouvoirs rotatoires étaient régulièrement plus basses que pour les benzylphénylhydrazones simples, c'est-à-dire non chlorées. Le tableau suivant résume les résultats obtenus:

Tableau des *p*-chlorobenzylphénylhydrazones sucrées.

<i>p</i> -Chlorobenzyl-phénylhydrazone de:	Position du groupe OH au carbone $\alpha$	[ $\alpha$ ]D initial	[ $\alpha$ ]D final	Solvant
arabinose <i>l</i>	à droite	— 6·4°	— 6·4°	Alcool méthylique
arabinose <i>d</i>	à gauche	+ 2·8°	+ 2·8°	»
xylose <i>d</i>	à droite	— 27·3°	— 21·1°	»
lyxose <i>d</i>	à gauche	+ 20·6°	+ 29·2°	»
ribose <i>d</i>	à droite	— 32·7°	— 17·2°	»
fucose <i>d</i>	à gauche	+ 8·9°	+ 11·8°	»
rhamnose <i>l</i>	à droite	+ 10·0°	— 1·9°	»
glucose <i>d</i>	»	— 16·3°	— 13·2°	»
mannose <i>d</i>	à gauche	+ 22·4°	+ 12·9°	»
galactose <i>d</i>	à droite	— 9·8°	— 9·8°	»
$\alpha$ -rhamnose <i>l</i>	à gauche	+ 8·9°	+ 10·0°	»
$\alpha$ -glucoheptose <i>d</i>	à droite	— 13·5°	— 13·5°	»

Enfin, nous avons recherché la régularité du signe de rotation chez l'hydrazine deux fois benzylée ( $C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot NH_2$ . Cette base est déjà connue, mais on n'en avait point préparé jusqu'ici de dérivés sucrés. Nous avons préparé les dérivés suivants: de l'arabinose *l*, de l'arabinose *d*, du xylose *d*, du lyxose *d*, du ribose *d*, du rhamnose *l*, du fucose, du rhodéose, du glucose *d*, du mannose *d*, du galactose *d*. Ici encore s'est révélée une règle analogue à celle qui est valable, ainsi que nous l'avons vu plus haut, pour les benzyl-phénylhydrazones et les *p*-chlorobenzylphénylhydrazones sucrées.

Voici, réunis dans un tableau, les données numériques relatives aux différentes dibenzylhydrazones:

Tableau des dibenzylhydrazones sucrées.

Dibenzyl-hydrazone de:	Position du groupe <i>OH</i> au carbone $\alpha$	$[\alpha]_D$ initial	$[\alpha]_D$ final	Solvant
arabinose <i>l</i>	à droite	— 6·4°	— 1·3°	Alcool méthylique
arabinose <i>d</i>	à gauche	+ 4·0°	+ 1·0°	»
xylose <i>d</i>	à droite	— 17·2°	— 8·6°	»
lyxose <i>d</i>	à gauche	+ 18·4°	+ 27·7°	»
ribose <i>d</i>	à droite	— 20·9°	— 15·2°	»
rhamnose <i>l</i>	»	— 12·0°	— 10·3°	»
fucose	à gauche	trop faible	»	»
rhodéose	à droite }		»	»
glucose <i>d</i>	»	— 12·2°	— 1·0°	»
mannose <i>d</i>	à gauche	+ 14·6°	+ 12·9°	»
galactose <i>d</i>	à droite	— 6·0°	— 4·3°	»
$\alpha$ -rhamnose <i>l</i>	à gauche	+ 2·4°	+ 2·4°	»
$\alpha$ -glucoheptose <i>d</i>	à droite	— 17·3°	— 15·6°	»

Le résultat des observations de M. Hudson et notamment des nôtres, que nous avons d'ailleurs l'intention d'étendre à d'autres dérivés benzylés de l'hydrazine, peut être exprimé par la règle que voici: *Le groupe benzyle des hydrazones sucrées détermine une telle exaltation de la rotation du carbone  $\alpha$ , que la configuration du reste de la chaîne sucrée n'a pas d'influence sur le signe de rotation de l'hydrazone.*

Il est d'ailleurs fort difficile d'expliquer pourquoi c'est précisément le groupe benzyle qui produit une telle exaltation, alors que les groupes phényle ou alcoyle ne la déterminent pas.

Nous tâcherons d'élucider ces questions en étudiant d'autres hydrazones, d'une part substituées dans le groupe benzyle, d'autre part renfermant à la fois un radical aryle et un radical aralcoyle.

### Partie expérimentale.

#### Benzylphénylhydrazones.

A l'exception du dérivé d'arabinose *d*, toutes les benzylphénylhydrazones des sucres courants se trouvent décrites dans la littérature.<sup>5)</sup>

Les produits témoins préparés à notre laboratoire concordaient dans leur point de fusion avec les indications de la littérature. Les seuls produits nouveaux sont:

1. Le dérivé d'arabinose *d* que nous avons obtenu en chauffant 0·2 gr de sucre, dissous dans 3 gouttes d'eau, avec 0·22 gr de benzylphénylhydrazine et 0·5 cc. d'alcool à 96%. Isolé de la manière habituelle, il fondait à la même température (173°) qu'on indique pour le dérivé antipode (d'arabinose ordinaire).

2. Le dérivé d'*a-l*-rhamnose. Préparé de la façon habituelle il fondait entre 183 et 184°. Il se laisse aisément cristalliser dans l'alcool à 96%, bouillant, dans lequel il est assez difficilement soluble.

#### Microdosage d'azote:

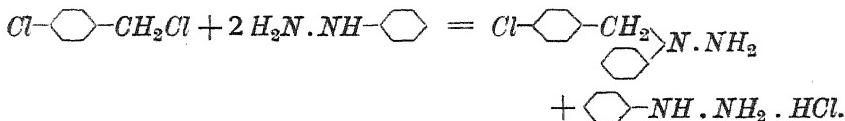
Substance : 17·435 mgr;  $N_2$  1·13 cc. (742 mm, 21°).

$C_{20}H_{26}N_2O_5$ : Calculé  $N$  7·49%.

Trouvé  $N$  7·35%.

#### *p*-Chlorobenzylphénylhydrazine.

Cette base n'était pas connue jusqu'à présent. Nous l'avons préparée en faisant agir 2 mol. de phénylhydrazine sur 1 mol. de chlorure de *p*-chlorobenzyle:



Un mélange de 55·1 gr de chlorure de *p*-chlorobenzyle et de 74 gr de phénylhydrazine a été chauffé à reflux, pendant 6 heures, dans un bain d'huile à 130—140°. A la masse solide le chlorhydrate de phénylhydrazine a été enlevé par de l'eau bouillante; le résidu huileux était constitué par de la *p*-chlorobenzylphénylhydrazine brute. Il a été transformé au moyen d'acide chlorhydrique dilué (2:1) en son chlorhydrate, qu'on a étendu sur de la porcelaine dégourdie, puis claircé plusieurs fois par de l'acide chlorhydrique dilué et, enfin, lavé plusieurs fois par de l'éther. Le chlorhydrate incolore pesait 65 gr.

*Le chlorhydrate de p-chlorobenzylphénylhydrazine* forme un corps cristallisé d'éclat soyeux. Il s'hydrolyse fortement par l'eau chaude, qui sépare d'abord un trouble laiteux, puis une huile de *p*-chlorobenzylphénylhydrazine libre. Une hydrolyse perceptible a lieu même sous l'action de l'eau froide, car la pâte obtenue abandonne à l'éther une petite quantité de base libre. Dans l'éther, le chlorhydrate est insoluble. Il se laisse recristalliser dans l'alcool à 96% chaud, mais le procédé n'est pas à recommander à cause de la solubilité considérable du sel dans l'alcool froid.

Malgré l'hydrolyse partielle, on peut opérer une recristallisation partielle du sel dans l'eau chaude. Pour cela, on écarte la partie huileuse par filtration, après quoi on additionne le filtrat d'un excès d'acide chlorhydrique concentré. Le chlorhydrate pur se dépose alors sous forme de belles aiguilles longues, qu'on n'a plus qu'à laver par un peu d'eau et par de l'éther.

#### Dosage d'azote:

Substance: 0·1086 gr,  $N_2$  9·8 cc. (740 mm, 20°).

$C_{18}H_{14}N_2Cl_2$ : Calculé  $N$  10·45%.

Trouvé  $N$  10·24%.

*Préparation de la base libre.* — 65 gr de chlorhydrate pur dans 500 cc. d'eau bouillante ont été additionnés de 120 gr de soude caustique dans 250 cc. d'eau. La *p*-chlorobenzylphénylhydrazine mise en liberté a été épuisée à l'éther, séchée par de la potasse en grains, puis débarrassée de son solvant par distillation. L'opération a fourni 55 gr d'une huile qui s'est prise en une masse cristalline après amorçage par des cristaux obtenus auparavant sur un verre de montre. Au bout de quelques jours, la masse a été débarrassée du reste non solidifié par extension sur de la porcelaine dégourdie, ce qui a donné 32 gr d'un produit cristallisé fondant à 41°. La purification ultérieure a été opérée par plusieurs lavages avec de l'éther de pétrole et dessication sur une assiette poreuse. Rendement: 30 gr.

La *p*-chlorobenzylphénylhydrazine est en cristaux incolores (composés sous le microscope de formes prismatiques), fondant à 44°. A la lumière et au contact de l'air du laboratoire, elle prend peu à peu une teinte rose, puis brunâtre, et finit par se liquéfier, c'est pourquoi il est à recommander qu'on lave le produit, de temps en temps, au moyen de l'éther de pétrole. Elle est assez soluble dans l'alcool et dans l'éther de pétrole chauds; de ce dernier solvant elle se sépare toutefois à l'état d'une huile, le point de fusion étant situé assez bas. L'éther de pétrole

froid ne la dissout que très peu. Dans l'éther ordinaire la base est aisément soluble et en cristallise par évaporation lente.

Analyse:

Substance: 0·1816 gr;  $CO_2$  0·4455 gr;  $H_2O$  0·0920 gr.  
0·1134 gr;  $AgCl$  0·0696 gr.  
0·1344 gr;  $N_2$  14·95  $cm^3$  (732 mm, 20°).

$C_{18}H_{18}N_2Cl$ : Calculé  $C$  67·07%,  $H$  5·63%,  $N$  12·05%,  $Cl$  15·25%.  
Trouvé  $C$  66·91%,  $H$  5·71%,  $N$  12·18%,  $Cl$  15·18%.

Comme produit secondaire, il se forme lors de la préparation de la *p*-chlorobenzylphénylhydrazine la *p*-chlorobenzylphénylhydrazone de *p*-chlorobenzaldéhyde, ce qui est facile à expliquer:

Une partie de chlorure de *p*-chlorobenzyle donne évidemment l'alcool correspondant, aisément oxydable en aldéhyde *p*-chlorobenzoïque. Il se peut d'ailleurs que le chlorure de *p*-chlorobenzyle renferme des traces de chlorure de *p*-chlorobenzylidène. — Le produit secondaire se sépare de l'extrait éthétré du chlorhydrate de *p*-chlorobenzylphénylhydrazine lors de l'évaporation lente à l'air. Les cristaux mous sont claircés au moyen d'alcool à 96%, puis recristallisés dans ce même solvant. A l'état pur ils sont faiblement jaunâtres, micro-cristallins, et présentent le point de fusion 109°.

Analyse:

Substance: 0·1418 gr,  $CO_2$  0·3522 gr,  $H_2O$  0·0596 gr.  
0·1857 gr,  $CO_2$  0·4596 gr,  $H_2O$  0·0750 gr.  
0·1787 gr,  $N_2$  12·8  $cm^3$  (747 mm, 18°).  
0·3275 gr,  $N_2$  24·0  $cm^3$  (744 mm, 18°).  
0·1177 gr,  $AgCl$  0·0973 gr.  
0·1236 gr,  $AgCl$  0·1028 gr.  
0·1130 gr,  $AgCl$  0·0939 gr.

$C_{20}H_{16}N_2Cl_2$ : Calculé:  $C$  67·60%,  $H$  4·54%,  $N$  7·89%,  $Cl$  19·97%.  
Trouvé: I.  $C$  67·74%,  $H$  4·70%,  $N$  8·10%,  $Cl$  20·46%;  
II.  $C$  67·50%,  $H$  4·52%,  $N$  8·24%,  $Cl$  20·57%,  
 $Cl$  20·55%.

Le composant *p*-chlorobenzaldéhydique a été déterminé, en outre, par l'hydrolyse de l'hydrazone: Dans une suspension de 1·5 gr de substance pulvérisée dans 100 cc. d'acide sulfurique à 50%, on a fait passer de la vapeur d'eau. Dans le tube du réfrigérant il se déposait des aiguilles blanches possédant une odeur d'amandes amères, et fondant entre 47 et 48°, ce qui concorde parfaitement avec la benzaldéhyde parachlorée.

*Le chlorhydrate de p-chlorobenzylphénylhydrazine* forme un corps cristallisé d'éclat soyeux. Il s'hydrolyse fortement par l'eau chaude, qui sépare d'abord un trouble laiteux, puis une huile de *p*-chlorobenzylphénylhydrazine libre. Une hydrolyse perceptible a lieu même sous l'action de l'eau froide, car la pâte obtenue abandonne à l'éther une petite quantité de base libre. Dans l'éther, le chlorhydrate est insoluble. Il se laisse recristalliser dans l'alcool à 96% chaud, mais le procédé n'est pas à recommander à cause de la solubilité considérable du sel dans l'alcool froid.

Malgré l'hydrolyse partielle, on peut opérer une recristallisation partielle du sel dans l'eau chaude. Pour cela, on écarte la partie huileuse par filtration, après quoi on additionne le filtrat d'un excès d'acide chlorhydrique concentré. Le chlorhydrate pur se dépose alors sous forme de belles aiguilles longues, qu'on n'a plus qu'à laver par un peu d'eau et par de l'éther.

#### Dosage d'azote:

Substance: 0·1086 gr,  $N_2$  9·8 cc. (740 mm, 20°).

$C_{18}H_{14}N_2Cl_2$ : Calculé  $N$  10·45%.

Trouvé  $N$  10·24%.

*Préparation de la base libre.* — 65 gr de chlorhydrate pur dans 500 cc. d'eau bouillante ont été additionnés de 120 gr de soude caustique dans 250 cc. d'eau. La *p*-chlorobenzylphénylhydrazine mise en liberté a été épuisée à l'éther, séchée par de la potasse en grains, puis débarrassée de son solvant par distillation. L'opération a fourni 55 gr d'une huile qui s'est prise en une masse cristalline après amorçage par des cristaux obtenus auparavant sur un verre de montre. Au bout de quelques jours, la masse a été débarrassée du reste non solidifié par extension sur de la porcelaine dégourdie, ce qui a donné 32 gr d'un produit cristallisé fondant à 41°. La purification ultérieure a été opérée par plusieurs lavages avec de l'éther de pétrole et dessication sur une assiette poreuse. Rendement: 30 gr.

La *p*-chlorobenzylphénylhydrazine est en cristaux incolores (composés sous le microscope de formes prismatiques), fondant à 44°. A la lumière et au contact de l'air du laboratoire, elle prend peu à peu une teinte rose, puis brunâtre, et finit par se liquéfier, c'est pourquoi il est à recommander qu'on lave le produit, de temps en temps, au moyen de l'éther de pétrole. Elle est assez soluble dans l'alcool et dans l'éther de pétrole chauds; de ce dernier solvant elle se sépare toutefois à l'état d'une huile, le point de fusion étant situé assez bas. L'éther de pétrole

froid ne la dissout que très peu. Dans l'éther ordinaire la base est aisément soluble et en cristallise par évaporation lente.

Analyse:

Substance: 0·1816 gr;  $CO_2$  0·4455 gr;  $H_2O$  0·0920 gr.  
0·1134 gr;  $AgCl$  0·0696 gr.  
0·1344 gr;  $N_2$  14·95  $cm^3$  (732 mm, 20°).

$C_{18}H_{18}N_2Cl$ : Calculé  $C$  67·07%,  $H$  5·63%,  $N$  12·05%,  $Cl$  15·25%. Trouvé  $C$  66·91%,  $H$  5·71%,  $N$  12·18%,  $Cl$  15·18%.

Comme produit secondaire, il se forme lors de la préparation de la *p*-chlorobenzylphénylhydrazine la *p*-chlorobenzylphénylhydrazone de *p*-chlorobenzaldéhyde, ce qui est facile à expliquer:

Une partie de chlorure de *p*-chlorobenzyle donne évidemment l'alcool correspondant, aisément oxydable en aldéhyde *p*-chlorobenzoïque. Il se peut d'ailleurs que le chlorure de *p*-chlorobenzyle renferme des traces de chlorure de *p*-chlorobenzylidène. — Le produit secondaire se sépare de l'extrait éthétré du chlorhydrate de *p*-chlorobenzylphénylhydrazine lors de l'évaporation lente à l'air. Les cristaux mous sont claircés au moyen d'alcool à 96%, puis recristallisés dans ce même solvant. A l'état pur ils sont faiblement jaunâtres, micro-cristallins, et présentent le point de fusion 109°.

Analyse:

Substance: 0·1418 gr,  $CO_2$  0·3522 gr,  $H_2O$  0·0596 gr.  
0·1857 gr,  $CO_2$  0·4596 gr,  $H_2O$  0·0750 gr.  
0·1787 gr,  $N_2$  12·8  $cm^3$  (747 mm, 18°).  
0·3275 gr,  $N_2$  24·0  $cm^3$  (744 mm, 18°).  
0·1177 gr,  $AgCl$  0·0973 gr.  
0·1236 gr,  $AgCl$  0·1028 gr.  
0·1130 gr,  $AgCl$  0·0939 gr.

$C_{20}H_{18}N_2Cl_2$ : Calculé:  $C$  67·60%,  $H$  4·54%,  $N$  7·89%,  $Cl$  19·97%. Trouvé: I.  $C$  67·74%,  $H$  4·70%,  $N$  8·10%,  $Cl$  20·46%; II.  $C$  67·50%,  $H$  4·52%,  $N$  8·24%,  $Cl$  20·57%,  $Cl$  20·55%.

Le composant *p*-chlorobenzaldéhydique a été déterminé, en outre, par l'hydrolyse de l'hydrazone: Dans une suspension de 1·5 gr de substance pulvérisée dans 100 cc. d'acide sulfurique à 50%, on a fait passer de la vapeur d'eau. Dans le tube du réfrigérant il se déposait des aiguilles blanches possédant une odeur d'amandes amères et fondant entre 47 et 48°, ce qui concorde parfaitement avec la benzal-déhyde parachlorée.

*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone d'acétone.

0·5 gr de base hydrazinique ont été chauffés pendant 2 heures au réfrigérant ascendant avec 1 cc. d'acétone et 15 cc. d'alcool. Le sirop résiduel, après l'évaporation du solvant, n'a pas tardé à cristalliser. La partie liquide a été enlevée sur une assiette poreuse, les cristaux ont été recristallisés dans l'alcool dilué jusqu'à point de fusion constant. L'hydrazone pure forme de belles aiguilles luisantes, fusibles à 68°.

Dosage d'azote:

Substance: 0·1852 gr, N<sub>2</sub> 16·7 cc. (746 mm, 18°).

*C*<sub>16</sub>*H*<sub>17</sub>*N*<sub>2</sub>*Cl*: Calculé: N 10·28%.

Trouvé: N 10·17%.

*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone de furfurol.

Un mélange de 0·4 gr de furfurol, de 0·9 gr de base hydrazinique et de 15 cc. d'alcool à 96% a été maintenu pendant 2 heures au bain-marie bouillant. Au bout de quelques heures, il s'est séparé de petites aiguilles jaunes qu'on a purifiées par des cristallisations dans l'alcool à 96%.

Le corps, aisément soluble dans l'éther, le benzène et l'alcool chaud, fond entre 101 et 102°.

Dosage d'azote:

Substance: 0·1490 gr, N<sub>2</sub> 12·4 cc. (725 mm, 21°).

*C*<sub>18</sub>*H*<sub>15</sub>*N*<sub>2</sub>*ClO*: Calculé: N 9·02%.

Trouvé: N 8·98%.

*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone de benzaldéhyde.

Un mélange de 0·5 gr de base hydrazinique fondu et de 0·22 gr de benzaldéhyde fraîchement distillée se réchauffe spontanément, puis se trouble et finit par se prendre en une masse cristalline. Après lavage à l'éther, le produit est recristallisé dans l'alcool à 96%. C'est un corps jaunâtre, fondant à 99°.

Dosage d'azote:

Substance: 0·0985 gr, N<sub>2</sub> 7·7 cc. (756 mm, 16°).

*C*<sub>20</sub>*H*<sub>17</sub>*N*<sub>2</sub>*Cl*: Calculé N 8·74%.

Trouvé N 9·02%.

*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone d'arabinose I.

Un mélange de 1 gr d'arabinose, dissous dans le minimum d'eau, avec 1·5 gr de base hydrazinique et 70 gr d'alcool est chauffé à reflux

pendant 3 heures. Le lendemain, une partie de l'hydrazine formée se sépare d'elle-même, le reste, après concentration du sirop résiduel. Le produit est lavé à l'éther et à l'eau, puis recristallisé dans l'alcool à 96%. Rendement: 1·3 gr, point de fusion constant: 172°. L'essai de dessiccation dans le vide à 78° n'a révélé aucune perte de poids.

#### Dosage d'azote:

Substance: 0·1060 gr,  $N_2$  7·7 cm<sup>3</sup> (730 mm, 19°).

$C_{18}H_{21}N_2O_4Cl$ : Calculé  $N$  7·68%,

Trouvé  $N$  7·97%.

#### *p*-Chlorobenzylphénylhydrazone d'arabinose d.

Il a été préparé, à partir de 1 gr de sucre, de la même façon que pour l'arabinose gauche.

#### *p*-Chlorobenzylphénylhydrazone de xylose d.

Nous l'avons obtenue par la voie décrite plus haut. Le produit cristallise difficilement: il se sépare, dans sa solution alcoolique, par addition d'eau, sous forme d'une huile se prenant lentement.

La masse cristalline est claircée plusieurs fois par du benzène, ce qui donne une légère poudre blanche. Son point de fusion est peu net, 80° environ, car le produit perd, lors du séchage dans le vide à 50°, 2·31% d'eau, ce qui correspond à 1/2 mol. de  $H_2O$  (le demi-hydrate exige une perte de 2·41%).

#### Dosage d'azote:

Substance: 0·0938 gr,  $N_2$  6·25 cm<sup>3</sup> (748 mm, 16°).

$C_{18}H_{21}N_2O_4Cl$ : Calculé  $N$  7·68%.

Trouvé  $N$  7·61%.

#### *p*-Chlorobenzylphénylhydrazone de lyxose d.

Nous l'avons préparée à partir de 0·15 gr de sucre (produit Pfanzstiehl) par le procédé alcoolique décrit plus haut. Le produit brut est lavé à l'éther, puis recristallisé dans l'alcool à 50%. Le point de fusion s'arrête bientôt entre 134 et 135°. Cette hydrazone ne renferme pas d'eau de cristallisation.

#### Microdosage d'azotate:

Substance: 8·306 mgr,  $N_2$  0·578 cm<sup>3</sup> (729 mm, 20°).

$C_{18}H_{21}N_2O_4Cl$ : Calculé  $N$  7·68%.

Trouvé  $N$  7·80%.

*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone de ribose *d*.

Préparation, comme ci-dessus, à partir de 0·1 gr de sucre. Le produit, très soluble dans l'alcool à 96%, est recristallisé dans l'alcool dilué (à 25%). Il forme une poudre cristalline de point de fusion constant de 144—145°.

Microdosage d'azote:

Substance: 6·075 mgr,  $N_2$  0·3822  $cm^3$  (750 mm, 18·5°).

$C_{18}H_{21}N_2O_4Cl$ : Calculé  $N$  7·68%.

Trouvé  $N$  7·28%.

*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone de rhamnose *L*.

Un sirop obtenu par le procédé alcoolique habituel se prend rapidement en une masse cristalline qu'on lave successivement à l'éther et à l'eau. La solution alcoolique chaude sépare au bout d'un certain temps de belles écailles d'un demi-hydrate (trouvé 2·18% d'eau, calculé 2·32%). Séché dans le vide à 90°, le produit est exempt d'eau et fond entre 118 et 119°.

Dosage d'azote:

Substance: 0·1247 mgr,  $N_2$  8·0  $cm^3$  (750 mm, 19°).

$C_{19}H_{23}O_4N_2Cl$ : Calculé  $N$  7·40%.

Trouvé  $N$  7·24%.

*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone de fucose  
(*l*-galactométhylose).

Préparé de la manière habituelle (en milieu alcoolique), le produit est purifié par clairçage à l'alcool. Lorsqu'on essaie de le faire cristalliser au moyen d'alcool à 96% bouillant ou dans l'alcool méthylique absolu, le refroidissement ne donne qu'un précipité gélatineux. Pour qu'il se sépare à l'état cristallisé, il faut un refroidissement très lent et un repos prolongé; on voit alors apparaître de fines aiguilles feutrées. Dans l'alcool à 50%, il cristallise plus facilement. Le point de fusion constant est de 153°.

Microdosage d'azote:

Substance: 9·745 mgr,  $N_2$  0·640  $cm^3$  (730·5 mm, 21°).

$C_{19}H_{23}O_4N_2Cl$ : Calculé  $N$  7·40%.

Trouvé  $N$  7·4%.

*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone de glucose *d*.

Préparation: 0·9 gr de glucose, 1·2 gr de base hydrazinique. Le produit brut cristallisé est lavé à l'éther d'abord, à l'eau ensuite, puis recristallisé plusieurs fois dans l'alcool à 96%. L'essai de dessiccation montre que c'est une hydrazone exempte d'eau de cristallisation. Le corps se compose de petits cristaux blancs, aciculaires sous le microscope, fusibles constamment entre 155 et 156°. Il est insoluble dans l'eau et l'éther, peu soluble dans l'alcool à froid.

Microdosage d'azote:

Substance: 13·875 mgr,  $N_2$  0·870  $cm^3$  (731 mm, 20·5°).

$C_{19}H_{23}O_5N_2Cl$ : Calculé: N 7·10%.

Trouvé: N 7·02%.

*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone de mannose *d*.

Elle a été préparée par le procédé alcoolique à partir de 2 gr de sucre sirupeux. Recristallisée dans l'alcool, à 96%, elle se sépare sous forme d'une légère masse cristalline d'éclat nacré, fondant constamment entre 167 et 168°, exempte d'eau de cristallisation. Elle est difficilement soluble dans l'alcool froid.

Dosage d'azote:

Substance: 0·1356 gr,  $N_2$  8·7  $cm^3$  (736 mm, 19°).

$C_{19}H_{23}O_5N_2Cl$ : Calculé: N 7·10%.

Trouvé: N 7·10%.

*p*-Chlorobenzylphénylhydrazone de galactose *d*.

Préparation par le procédé alcoolique. Purifiée dans l'alcool bouillant, elle se sépare à l'état d'une masse gélatineuse qui ne cristallise qu'après un long repos et par frottement à l'aide d'une baguette. Les solutions dans l'alcool méthylelique bouillant la déposent sous forme d'une masse microcristalline composée sous le microscope de fines aiguilles feutrées. Point de fusion constant 161°. Le corps représente un demi-hydrate, car il perd dans le vide à 80° 2·31%, alors que la théorie exige pour une chlorobenzylphénylhydrazone d'hexose une perte de poids de 2·23%. Le point de fusion du produit séché est le même que pour le demi-hydrate.

Microdosage d'azote:

Substance ( $\frac{1}{2}H_2O$ ): 14·575 mgr,  $N_2$  0·869  $cm^3$  (743 mm, 22·5°).

$C_{19}H_{23}N_2ClO_5 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ : Calculé: N 6·94%.

Trouvé: N 6·74%.

La même hydrazone s'obtient lorsqu'on chauffe du galactose avec une solution de base dans l'acide acétique dilué, et qu'on refroidit ensuite. Elle est également cristallisée.

#### *p-Chlorobenzylphénylhydrazone d'*a-l*-rhamnohexose.*

Il a été préparé par le procédé alcoolique, purifié par cristallisation dans l'alcool à 96%, séché ensuite dans le vide à 80°. Il forme des aiguilles microscopiques, fondant constamment à 172°.

##### *Microdosage d'azote:*

Substance: 22·255 mgr,  $N_2$  1·305 cc. (746 mm, 20°).

$C_{20}H_{25}N_2O_5Cl$ : Calculé N 6·86%.

Trouvé N 6·71%.

#### *p-Chlorobenzylphénylhydrazone d'*a-d*-glucoheptose.*

Sa formation par le procédé alcoolique est peu quantitative. Cristallisé dans l'alcool à 50%, il est en très fines aiguilles feutrées, fondant entre 158 et 159°.

##### *Microdosage d'azote:*

Substance: 19·240 mgr,  $N_2$  1·125 cc. (736 mm, 21·5°).

$C_{20}H_{25}N_2O_6Cl$ : Calculé N 6·60%.

Trouvé N 6·57%.

#### Dibenzylhydrazine.

Nous l'avons préparée à partir de l'hydrate d'hydrazine et du chlorure de benzyle d'après Busch (*Ber.* 33, 2703). Quant à l'isolement du produit, nous avons toutefois choisi la voie du chlorhydrate. A cet effet, le liquide réactionnel, concentré par évaporation au  $\frac{1}{3}$  de son volume, a été additionné d'acide chlorhydrique concentré, et les chlorhydrates bruts ainsi précipités ont été recristallisés dans l'alcool à 96% chaud jusqu'à obtention du point de fusion de 187—189°. Ce mode opératoire a donné d'excellents résultats, car la dibenzylhydrazine mise en liberté du chlorhydrate ainsi purifié se prend rapidement en cristaux qui présentent après une seule recristallisation dans l'éther de pétrole le point de fusion vrai de 56°. Le rendement était de 32 gr de base pure pour 100 gr de chlorure de benzyle.

#### Dibenzylhydrazones sucrées.

Elles ont toutes été préparées de la même manière suivante: Des poids équivalents d'hydrazine et de sucre dissous dans le minimum

Le tableau suivant donne les points de fusion des diverses dibenzylhydrazones :

Dibenzylhydrazone	Formule	Poids de substance	Azote en cc.	Pression barométrique	Température	% d'azote calculés trouvés	<i>P'</i>
d'arabinose <i>l</i>	$C_{19}H_{24}N_2O_4$	0'2347 gr	174	746	19°	8'14	8'32
d'arabinose <i>d</i>	$C_{19}H_{24}N_2O_4$	7'714 mgr	0'533	739	16°	8'14	7'95
de xylose <i>d</i>	$C_{19}H_{24}N_2O_4$	8'306 mgr	0'578	729	20°	8'14	7'80
de lyxose <i>d</i>	$C_{19}H_{24}N_2O_4$	8'307 mgr	0'593	733	20°	8'14	8'02
de ribose <i>d</i>	$C_{20}H_{26}N_2O_4$	0'2067 gr	1'4	748	20°	7'82	7'80
de rhamnose <i>l</i>	$C_{20}H_{26}N_2O_4$	6'544 mgr	0'451	736'5	19°	7'82	7'81
de rhamnose <i>d</i>	$C_{20}H_{26}N_2O_4$	0'1573 gr	109	730	19°	7'49	7'60
de glucose <i>d</i>	$C_{20}H_{26}N_2O_5$	8'629 mgr	0'561	738	18'5°	7'49	7'40
de mannose <i>d</i>	$C_{20}H_{26}N_2O_5$	0'1860 gr	126	751	17°	7'49	7'73
de galactose <i>d</i>	$C_{20}H_{26}N_2O_5$	0'3965 gr	26	730	20°	7'21	7'33
d'α-rhamnohexose <i>l</i>	$C_{21}H_{28}N_2O_5$	21'144 mgr	1'26	744	19°	6'93	6'82
d'α-glucuheptose <i>d</i>	$C_{21}H_{28}N_2O_6$						

d'eau étaient chauffés pendant 2 heures avec la quantité d'alcool à 96% juste nécessaire pour obtenir une solution limpide. L'hydrazone se séparait soit pendant le chauffage, soit après l'écartement du solvant par évaporation. Les hydrazones de xylose et de glucose ne cristallisent que difficilement, celle d'isorhodéose n'a pas du tout pu être obtenue à l'état cristallisé.

**Propriétés:** Toutes les hydrazones cristallisées étaient en fines aiguilles microscopiques jusqu'à macroscopiques, insolubles dans l'eau, assez peu dans l'alcool froid, beaucoup plus facilement dans l'alcool bouillant. Les hydrazones de rhodéose, de fucose et de mannose étaient le moins solubles parmi toutes, un peu mieux celles des deux arabinoses et de galactose, le mieux les hydrazones de xylose, de ribose et de glucose.

*Institut, de Chimie organique  
à l'École Polytechnique tchèque  
de Prague (Tchécoslovaquie).*

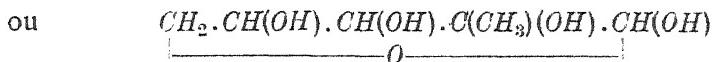
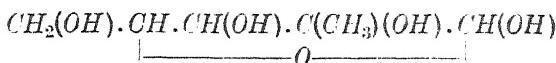
#### Bibliographie:

- <sup>1)</sup> Relations between rotatory power and structure in the sugar group, p. 292 et 296. Washington 1926.
  - <sup>2)</sup> Thèse de doctorat, publiée par A. H. Kruyt, Amsterdam 1916.
  - <sup>3)</sup> Rec. trav. chim. 1921, 40, 221.
  - <sup>4)</sup> Rec. trav. chim. 1920, 39, 549.
  - <sup>5)</sup> Benzylphénylhydrazone d'arabinose I, F. 174<sup>o</sup>: Lobry de Bruyn et van Ekenstein, Rec. trav. chim. Pays Bas 1896, 15, 226;
  - de xylose d, F. 95<sup>o</sup>: Ruff-Ollendorf, Ber. 1899, 32, 3234;
  - de rhamnose I, F. 121—123<sup>o</sup>: Lobry de Bruyn et van Ekenstein, Rec. trav. chim. Pays Bas 1896, 15, 226;
  - de lyxose d, F. 116<sup>o</sup>: Ruff-Ollendorf, Ber. 1900, 33, 1801;
  - de rhodéose, F. 178—179<sup>o</sup>: Votoček, Věst. Král. Spol. Nauk XXI. 1900;
  - de fucose, F. 178<sup>o</sup>: Tollens-Müther, Ber. 1904, 37, 307;
  - de mannose d, F. 171<sup>o</sup>: Lobry de Bruyn et van Ekenstein, Rec. trav. chim. Pays Bas 1896, 15, 226.
-

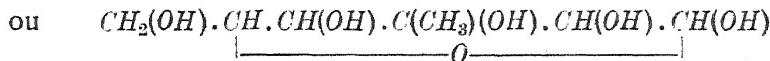
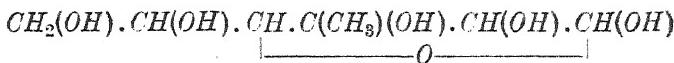
## ÉTUDES SYNTHÉTIQUES DANS LA SÉRIE DES MÉTHYLOSES. I.

Par E. VOTOČEK et S. MALACHTA.

Le but du présent travail était, ainsi que l'un de nous l'avait signalé dans sa communication préliminaire sur le saccharinose et le saccharinohexose,<sup>1)</sup> de préparer des méthyloses dont le groupe méthyle serait non pas au carbone terminal de la chaîne sucrée, mais à des endroits plus voisins du groupe pseudocarbonyle. Dans cette catégorie appartiennent le saccharinose déjà mentionné, qui constitue un 2-méthylpentose de structure:



ainsi que son homologue, le saccharinohexose, de structure:

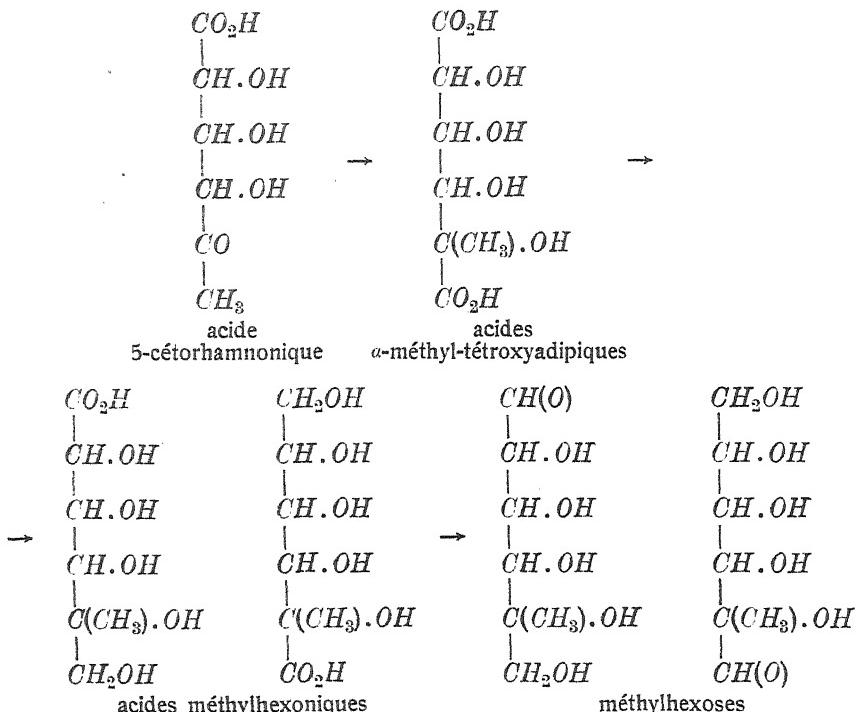


Une nouvelle voie pour l'obtention de tels méthyloses à chaîne ramifiée s'ouvre dans l'application de la synthèse cyanhydrique à l'acide 5-cétorhamnonique, découvert dans le temps par M. Kiliani et qui se laisse très aisément préparer suivant la méthode de l'un de nous et de M. Beneš, c'est-à-dire par action de l'acide azoteux sur la lactone rhamnonique.<sup>2)</sup>

Le plan de la synthèse des nouveaux méthyloses peut être figuré par le schéma suivant:

<sup>1)</sup> Collection 1930, 2, 158.

<sup>2)</sup> *Rozpravy České Akademie* (Mémoires de l'Académie tchèque des Sciences et des Arts, année 1927); *Bull. Soc. Chim.* 1928, 43, 1328.



Dans le mémoire que nous présentons ici nous donnons les résultats obtenus au premier stade de cette synthèse en projet, soit la description des produits formés dans l'action de l'acide cyanhydrique sur l'acide 5-cétorhamnonique. Ajoutons que la transformation ultérieure de l'acide bibasique (bicarboxylique) obtenu en acide monobasique (monocarboxylique) ne nous a pas donné jusqu'ici de résultats, de sorte qu'il sera nécessaire de rechercher les conditions dans lesquelles la dilactone méthyl-tétr oxyadipique se réduit en l'acide méthylhexonique correspondant.

Pour effectuer la synthèse à l'acide cyanhydrique, nous avons fait agir à la température ordinaire un excès d'acide cyanhydrique aqueux sur le sel barytique de l'acide cétonique en question. Comme cela arrive ordinairement en pareil cas, il s'est formé ici encore deux produits, probablement épimères l'un de l'autre. La cyanhydrine (ou amide) brute a fourni, par saponification au moyen de baryte caustique, deux sels de baryum différents l'un de l'autre par leur solubilité dans l'eau. L'un d'eux a conduit à la dilactone d'un acide  $\alpha$ -méthyl-tétr oxyadipique, de formule  $C_7H_8O_6$ , tournant en solution fraîche fortement à gauche:  $[\alpha]_D = -182^\circ$ . Ce pouvoir rotatoire initial ne diminue que

très lentement et n'atteint la valeur d'équilibre de  $[\alpha]_D = -107^{\circ}6$  qu'au bout de 10 jours. La phénylhydrazide double par laquelle nous avons caractérisé l'acide de cette dilactone, est très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool à 96% chaud, et fond entre 187 et 188°.

Les eaux-mères du premier sel de baryum, renfermant surtout le second sel barytique, ont fourni, après l'élimination du métal, un semi-hydrate de dilactone, de formule  $C_7H_8O_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , dérivé probablement épimère de l'acide précédent. Le corps fondait peu nettement entre 166 et 167° et perdait son eau dans le vide à 100° pour donner une dilactone anhydre fusible à 172°. Lorsque cette dilactone séchée est dissoute dans l'eau et abandonnée à la cristallisation lente, il se sépare de nouveau le semi-hydrate déjà mentionné.

Le pouvoir rotatoire de la seconde dilactone est moins fort en solution fraîche que celui de la première dilactone. La valeur initiale est en effet  $[\alpha]_D = -154^{\circ}1$  pour le demihydrate,  $[\alpha]_D = -162^{\circ}8$  pour la dilactone anhydre. Ces valeurs se rabaisse très lentement, et au bout de 10 jours elles aboutissent à la même valeur d'équilibre de  $[\alpha]_D = -75^{\circ}7$  ou  $-75^{\circ}6$ .

L'étude cristallographique et optique des deux dilactones nouvelles ainsi que de la lactone 5-cétorhamnonique a été faite par M. le Dr. R. Nováček, assistant à l'Institut minéralogique de l'Université Charles de Prague. Nous le prions de recevoir ici nos meilleurs remerciements.

### Partie expérimentale.

#### Action de l'acide cyanhydrique sur le cétorhamnonate de baryum.

120 gr de lactone 5-cétorhamnonique, transformés par la quantité nécessaire de baryte en sel barytique, ont été additionnés de la quantité deux fois théorique d'acide cyanhydrique (135 cc. d'une solution à 30% environ), puis de quelques gouttes d'ammoniaque concentrée. Après 12 jours de repos à la température du laboratoire, l'excès d'acide cyanhydrique a été chassé par chauffage dans le vide, et le résidu a été saponifié par ébullition avec de la baryte caustique.

Le refroidissement du liquide a séparé un premier sel de baryum (produit I) si peu soluble dans l'eau qu'il n'a pas été possible de le recristalliser. Après lavage et dessiccation sur  $H_2SO_4$  le poids du produit était de 143 gr environ, ce qui répond à 53% du rendement théorique.

Les eaux mères après séparation du produit I précipitaient par addition d'alcool. Elles ont donc été concentrées par évaporation

partielle, puis additionnées d'un excès d'alcool à 96%. Le produit, lavé à l'alcool et séché sur  $H_2SO_4$ , pesait 58.3 gr, soit 21.6% du rendement théorique.

### Dilactone d'un acide $\alpha$ -méthyltétr oxyadipique I.

Une suspension de sel barytique I a été débarrassée de son barium par chauffage avec la quantité calculée d'acide sulfurique normal, le filtrat a été concentré par évaporation sous pression réduite. Par addition successive d'alcool il séparait un produit cristallisé dont le poids total était de 55.4 gr.

Recristallisé dans l'alcool à 80%, le corps se sépare en belles aiguilles fusibles à 196° (avec décomposition), et ce point de fusion se maintient aux cristallisations réitérées. 21 gr de produit brut ont donné ainsi 14.2 gr de produit pur.

#### Analyse élémentaire:

Substance: 0.2046 gr;  $CO_2$  0.3357 gr,  $H_2O$  0.0784 gr.

$C_7H_8O_6$ : Calculé C 44.66%, H 4.29%, O 51.05%.

Trouvé C 44.74%, H 4.29%, O 50.97%.

#### Dosage des carboxyles par titrage:

0.18 gr de substance, dissous dans 10 cc. d'eau glacée, ont été titrés à la phénolphthaleine par de la soude N/5. Dès les premières gouttes d'alcali l'indicateur se colore, cette coloration disparaît lentement, et le jeu se répète, ce qui signale la présence d'une lactone. Le titrage a été terminé à chaud. La consommation totale d'alcali correspondait à 0.07689 gr de  $NaOH$ , alors que la théorie pour une dilactone  $C_7H_8O_6$  exige 0.07657 gr de  $NaOH$ .

Pouvoir rotatoire: Les valeurs successives se trouvent rassemblées dans le tableau suivant:

Temps	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	Temps	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	Temps	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub>
0	— 182°	92 h.	— 131.2°	221 h.	— 111.2°
20 h.	— 157.6°	112 h. 15 m.	— 124.4°	233 h.	— 108°
41 h. 30 m.	— 155.2°	137 h.	— 117.2°	264 h.	— 107.6°
49 h.	— 151.2°	163 h.	— 114°	292 h.	— 107.6°

### Phénylhydrazide double.

On a fait réagir à la température ordinaire 1.15 gr de phénylhydrazine (correspondant à 2 mol.) sur 1 gr de dilactone (1 mol.) dissoute dans le minimum d'eau. Le mélange, homogène au début et abandonné jusqu'au lendemain, a séparé en tout 1.75 gr (90%) du rendement

théorique) d'un produit cristallisé, très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool à 96% bouillants. Pour le purifier, nous l'avons lavé par broyage avec de l'alcool à 96%, après quoi il fondait entre 187 et 188°.

Microdosage d'azote:

Substance: 6·434 mgr;  $N_2$  0·797 cc. (740 mm, 22°).

$C_{19}H_{24}O_6N_4$ : Calculé  $N$  13·86%.

Trouvé  $N$  13·83%.

Note: L'action d'une seule molécule de phénylhydrazine sur 1 mol. de dilactone a donné la même phénylhydrazide double, mais en quantité bien moindre.

La dilactone I peut être obtenue sous une autre forme cristalline, lorsqu'on la fait cristalliser dans l'eau. Le produit pur I, deux fois recristallisé dans l'alcool, a été dissous dans le minimum d'eau à la température ordinaire, la solution a été abandonnée à la cristallisation lente. Il se séparait des cristaux d'aspect cubique, différents de ceux qu'on obtient en cristallisant dans l'alcool (voir plus bas le rapport de M. Nováček sur l'examen cristallographique et optique). Le point de fusion est entre 195 et 196°. Le chauffage dans le vide à 100° ne produit aucune perte de poids. Le pouvoir rotatoire en solution aqueuse est le même que pour la première forme cristalline de dilactone:

Temps	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	Temps	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	Temps	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub>
0	— 182·6°	47 h. 45 m.	— 141·2°	168 h.	— 111·2°
10 h.	— 174°	95 h. 45 m.	— 121·6°	216 h.	— 108·4°
22 h. 45 m.	— 161·2°	120 h. 15 m.	— 115·6°	266 h.	— 107·2°

Lorsque cette deuxième forme cristalline de dilactone I est cristallisée dans l'alcool bouillant, elle régénère la forme primitive aciculaire.

Étude cristallographique et optique des deux formes de dilactone de l'acide I.:

1. Corps cristallisé dans l'eau:

Les petits cristaux présentent une symétrie rhombique, ils sont fortement tabulaires suivant la base et modérément allongés dans la direction de la brachydiagonale  $a$ . L'examen cristallographique a été effectué au moyen d'un goniomètre à deux cercles (les valeurs figurant dans le tableau ont été ramenées à celles répondant à un appareil à un cercle). Abstraction faite de quelques vicinales on a pu constater les sept ou huit formes suivantes:

$c$  (001),  $b$  (010),  $m$  (110),  $r$  (101),  $q$  (011),  $\eta$  (012),  $p$  (111) et  $p'$  ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )

Ainsi que le fait voir ce tableau, la forme (111) n'est développée dans la plupart des cas que par la moitié de ses faces ou par la seconde moitié des faces en superficie bien moindre, ce qui rend probable que la symétrie des cristaux n'est que bisphénoïdique (voir la figure 1).

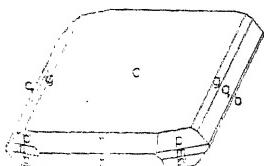


Fig. 1.

L'inclinaison des faces  $c$  (001),  $r$  (101) et  $q$  (011) conduit au rapport des paramètres suivant:

$$a : b : c = 0.6422 : 1 : 1.2594.$$

L'accord des valeurs mesurées avec les valeurs calculées est très bon, comme le montre le tableau que voici:

		v. mesurées	v. calculées
$c : r$	(001):(101)	62° 59'	—
$c : q$	(001):(011)	51° 33'	—
$c : g$	(001):(012)	32° 13'	32° 12'
$q : g$	(011):(012)	19° 23'	19° 21'
$q : q$	(011):(011)	76° 55'	76° 54'
$q : b$	(011):(010)	38° 29'	38° 27'
$m : b$	(110):(010)	57° 22'	57° 18'
$p : (100)$	(111):(100)	39° 10'	39° 21'

Le plan des axes optiques est situé dans le macropinacoïde (100), la bissectrice aiguë négative  $a$  est parallèle à la macrodiagonale  $b$ . Les indices de réfraction, déterminés par la méthode d'immersion pour la lumière sodique, sont les suivants:

$$\begin{array}{l|l} \alpha_{Na} = 1.511 & \\ \beta_{Na} = 1.536 & | \\ \gamma_{Na} = 1.536 & \end{array} \quad \Delta_{\gamma - a} = 0.025$$

L'angle apparent des axes optiques  $2E$ , mesuré au microscope, était de 17°, le calcul de l'angle réel  $2V$  a donné la valeur 11°. On a observé une très forte dispersion  $\rho > v$  qui se trahissait d'ailleurs par des couleurs d'interférence anormales. — Le clivage, peu net, était suivant  $c$  (001).

## 2. Corps cristallisé dans l'alcool:

A la différence des cristaux obtenus dans l'eau ceux séparés dans l'alcool constituent des formes finement aciculaires, à extinction parallèle, un peu aplatis suivant la base, sur laquelle s'élève perpendiculairement la bissectrice obtuse  $\gamma$ . La direction d'allongement est

la même que chez les cristaux obtenus dans l'eau, donc suivant la brachydiagonale  $\alpha$ . Par la mesure des indices de réfraction et la détermination approximative des angles, il a pu être établi que dans l'un et l'autre cas on est en présence d'un même corps, ne présentant des différences que dans le développement cristallographique, ce qui est évidemment dû à l'emploi de solvants différents.

### Dilactones d'un acide $\alpha$ -méthyltétr oxyadipique II.

#### A. Dilactone à $1/2$ mol. de $H_2O$ .

Le sel barytique plus soluble (produit II) a été débarrassé de son baryum par la quantité théorique d'acide sulfurique dilué, le filtrat renfermant l'acide  $\alpha$ -méthyltétr oxyadipique libre a été divisé en 2 portions. La première a été concentrée dans le vide à la consistance d'un sirop assez épais. Ce dernier a séparé à froid environ 5 gr de cristaux fondant, après recristallisation dans l'alcool, entre 195 et 197° et se laissant transformer en une phénylhydrazide double fusible entre 187 et 188°. Ils constituaient par conséquent la dilactone I décrite plus haut. Les eaux-mères de ce produit ne cristallisent que lentement en séparant deux espèces de cristaux : les uns étaient encore identiques à la dilactone I, les autres correspondaient à la dilactone d'un deuxième acide  $\alpha$ -méthyltétr oxyadipique.

Afin de faciliter l'isolement de cette dernière dilactone, on a concentré la solution aqueuse en un sirop très léger qu'on a abandonné ensuite dans un dessiccateur à vide. Il se déposait lentement principalement des cristaux un peu gros, d'aspect cubique, et à côté d'eux seulement une petite quantité de fines aiguilles de dilactone I et de sa deuxième forme cristalline, d'aspect également cubique à l'apparence. La cristallisation fractionnée par évaporation lente de la solution aqueuse a fourni de gros cristaux d'aspect cubique, se ramollissant au-dessous de 100°, et fondant seulement entre 166 et 167°.

La dessiccation dans le vide à 100° ainsi que l'analyse élémentaire firent voir que le corps constitue un semi-hydrate de dilactone méthyltétr oxyadipique.

#### Analyse élémentaire :

Substance: I. 0·1684 gr;  $CO_2$  0·2630 gr;  $H_2O$  0·0682 gr.

II. 0·1860 gr;  $CO_2$  0·2894 gr;  $H_2O$  0·0755 gr.

$C_7H_8O_6 \cdot 1/2 H_2O$ : Calculée C 42·62%, H 4·61%, O 52·77%.

Trouvée I. C 42·57%, H 4·49%, O 52·94%,

II. C 42·44%, H 4·51%, O 53·05%.

## Dosage d'eau:

	1	2	3	4
Poids avant la dessiccation .	4·0832 gr	0·4624 gr	0·6573 gr	0·1380 gr
Poids après la dessiccation .	3·9030 gr	0·4422 gr	0·6284 gr	0·1322 gr
Perte de poids ( $H_2O$ ) . . .	4·41%	4·57%	4·39%	4·21%
Calculée pour $C_7H_8O_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O$			4·57%	

## Pouvoir rotatoire du semi-hydrate:

Temps	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	Temps	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	Temps	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub>
5 min.	— 154·1°	49 h. 30 m.	— 89·4°	101 h. 30 m.	— 75·7°
32 h.	— 97·7°	82 h. 30 m.	— 81·1°		

## Étude cristallographique et optique:

Les cristaux tétragonaux, un peu troubles, ne se prêtaient pas trop bien à l'examen cristallographique, car abstraction faite des faces  $c$  (001),  $p$  (111) et  $l$  (221), bien développées celles-ci, ils n'offrent guère que des faces vicinales parmi lesquelles rares sont celles auxquelles on peut attribuer avec quelque probabilité des symboles un peu simples, tels que  $s$  (552),  $t$  (551), etc. Les cristaux sont fortement tabulaires suivant la base qui dans la plupart des cas constitue une surface courbée.

Parfois, les cristaux acquièrent jusqu'à des dimensions isométriques ou rappellent même des cristaux hémimorphes, bien qu'il soit difficile de décider dans cette question à cause du grand nombre de vicinales (voir la figure 2).

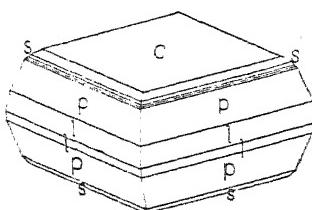


Fig. 2.

L'inclinaison de la pyramide fondamentale par rapport à la base a permis de calculer le rapport des paramètres que voici:

$$a:c = 1:2·2135,$$

d'où découle le tableau suivant:

	v. mesurées	v. calculés
$c:p$ (001) : (111)	72° 17'	—
$c:l$ (001) : (221)	80° 59'	80° 56'
$c:s$ (001) : (552)	52° 37'	51° 23'

Le clivage suivant la base  $c$  (001) est net. Au point de vue optique, le corps se présente comme uniaxe négatif, parfois avec une faible divergence des axes. Les indices de réfraction, déterminés par la méthode d'immersion, sont les suivants:

$$\omega = 1·5471 \quad A_{\omega - e} = - 0·045.$$

$$e = 1·502$$

### B. Dilactone anhydre.

Elle a été obtenue en séchant le semi-hydrate dans le vide à 100°. Point de fusion 172°.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·1655 gr;  $CO_2$  0·2702 gr;  $H_2O$  0·0641 gr.

$C_7H_8O_6$ : Calculé C 44·66%, H 4·29%, O 51·05%.

Trouvé C 44·52%, H 4·30%, O 51·18%.

Dosage de carboxyle par titrage: Le titrage a été opéré par KOH N/5, d'abord à une température voisine de 0°, en présence de phénolphthaléine. L'alcalinité apparaît dès l'addition des premières gouttes de potasse, et ne disparaît que lentement. Le titrage a été terminé à l'ébullition.

Substance: 0·1783 gr, consommation de KOH 0·0987 gr; la consommation calculée pour deux groupes lactoniques est de 0·1065 gr.

Pouvoir rotatoire:

Temps	[α] <sub>D</sub>	Temps	[α] <sub>L</sub>	Temps	[α] <sub>F</sub>
0	— 162·8°	92 h.	— 87·6°	233 h.	— 76·6°
30 m.	— 158·8°	137 h.	— 84·8°	264 h.	— 75·6°
42 h.	— 108·6°	163 h.	— 80·4°	272 h.	— 75·6°
49 h.	— 104·6°	221 h.	— 78·0°		

*Phénylhydrazide double.* — 0·5 gr (1 mol.) de dilactone (p. de f. 172°), dissous dans le minimum d'eau et additionnés de 0·6 gr de phénylhydrazine (2 mol.), séparaient lentement une hydrazide cristallisée. Le lendemain, le produit a été essoré et purifié par extraction à l'alcool à 96% bouillant dans lequel il n'est que peu soluble. Il fondait à 236—237° (dans un bain chauffé au préalable à 225°). Rendement: 0·7 gr.

Dosage d'azote:

Substance: 0·1071 gr;  $N_2$  13·0 cc. (745 mm, 19°).

$C_{19}H_{24}O_6N_4$ : Calculé N 13·86%.

Trouvé N 13·60%.

Lorsque la dilactone anhydre est dissoute dans l'eau et abandonnée à la cristallisation lente, il se reforme le semihydrate fusible à 166°. Une nouvelle dessiccation de celui-ci conduit encore à la dilactone anhydre fusible à 172°.

### Lactone 5-cétorhammonique.

#### Étude cristallographique et optique:

Les cristaux, atteignant quelquefois plus de 1 centimètre de longueur, sont soit parfaitement incolores, soit faiblement jaunâtres, ils sont toujours allongés prismatiquement dans la direction de l'axe  $a$ . L'examen cristallographique, opéré à l'aide d'un goniomètre à deux cercles, a montré que leur symétrie est rhombique sans aucun indice d'hémédrie ou hémimorphie, donc rhombique bipyramidaire. Outre les vicinales, les 8 formes suivantes ont pu être établies :

$a$  (100),  $b$  (010),  $c$  (001),  $g$  (101),  $d$  (201),  $m$  (110),  $q$  (011),  $r$  (021) parmi lesquelles  $q$  et  $m$  prédominent et figurent sur tous les cristaux, alors que les macrodômes  $d$  et  $g$  ainsi que les bases se rencontrent bien moins souvent. Les pinacoides  $a$  et  $b$  (voir la figure 3) n'apparaissent que très rarement et uniquement sous forme de facettes étroites.

Sur de nombreux cristaux le brachydôme  $r$  est remplacé par une série de faces vicinales arrondissant l'arête entre deux faces voisines du brachydôme fondamental  $q$ . Des vicinales ont également été observées aux environs de la base  $c$ .

Voici le rapport des paramètres calculé par l'inclinaison des deux faces le plus généralement rencontrées et présentant la meilleure réflexion :

$$a:b:c = 0.7270 : 1 : 1.1785.$$

Le tableau suivant donne les valeurs mesurées en comparaison des valeurs théoriques :

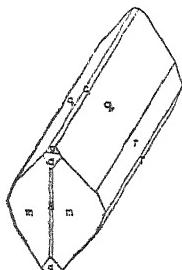


Fig. 3.

		v. mesurées	v. calculées
$a:m$	(100):(100)	36° 1'	—
$q:q$	(011):(011)	99° 22'	—
$c:q$	(001):(011)	49° 49'	49° 41'
$q:q$	(011):(011)	80° 38'	80° 38'
$b:q$	(010):(011)	40° 19'	40° 19'
$b:r$	(010):(021)	23° 2'	22° 59'
$r:q$	(021):(011)	17° 15'	17° 20'
$a:g$	(100):(101)	31° 46'	31° 40'
$a:d$	(100):(201)	17° 9'	17° 9'
$c:r$	(001):(021)	67° 4'	67° 1'

Le plan des axes optiques est situé dans le macropinacode (100), la bissectrice aiguë négative  $\alpha$  est parallèle à l'axe  $c$ . Les indices  $\beta$  et  $\gamma$  ont été déterminés par la méthode d'immersion,  $\alpha$  a été calculé :

$$\begin{array}{ll} n_{N_2} = 1.516 \text{ (calc.)} & \\ \rho_{N_2} = 1.570 & d_{p_{\text{max}}} = 0.082. \\ \gamma_{N_2} = 1.598 & \end{array}$$

L'angle des axes optiques a été déterminé au microscope en employant la constante de Mallard: Il a été trouvé  $2E = 110^\circ$ , d'où l'on calcule l'angle réel  $2V = 63^\circ$ .

Le clivage était net suivant  $b$  (010), incertain suivant  $g$  (011).

*Institut de Chimie organique  
à l'École Polytechnique tchèque  
de Prague (Tchécoslovaquie).*

---

## ÉTUDE DE QUELQUES ALCOOLS AMINÉS SUPÉRIEURS I. Action du réactif de Grignard sur l'éther de l'acide 4-diméthylaminobutyrique

par V. PRELOG et V. HANOUSEK.

L'acide 4-diméthylaminobutyrique peut facilement être préparé par électroréduction de la monoamide succinique.<sup>1)</sup> Nous nous sommes proposés d'appliquer l'éther de cet acide à la synthèse des alcools δ-diméthylaminés, presque inconnus et pourtant intéressants au point de vue pharmacologique. A cet effet, nous l'avons avant tout soumis à l'action du réactif de Grignard.

Le traitement de l'éther 4-diméthylaminobutyrique par un excès de bromure d'éthylmagnésium (3 molécules au minimum) en milieu d'éther butylique normal, nous a fourni, avec un rendement dépassant 90% de la quantité théorique, des bases volatiles que nous avons pu séparer en deux fractions. La portion passant entre 70 et 75° sous 13 mm s'est révélée être de la 6-diméthylaminohexanone(3) presque pure (I), la portion bouillant entre 100 et 105° sous 13 mm était constituée par le 6-diméthylamino-3-éthylhexanol(3) (II):

- I.  $(CH_3)_2NCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  
II.  $(CH_3)_2NCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CH_3)_2$ .

Il est intéressant que l'alcool tertiaire seul ne pouvait même être obtenu par un grand excès (allant jusqu'à six molécules) de réactif de Grignard. D'autre part, l'essai de préparer la cétone seule en faisant agir 1 molécule de bromure d'éthylmagnésium sur une solution diluée de 1 molécule d'éther à froid, a également conduit à un mélange de cétone et d'alcool tertiaire.

La 6-diméthylamino-hexanone(3) est un liquide incolore, basique, d'une odeur forte et caractéristique, et qui brunit fortement au contact de l'air. A la différence du 6-diméthylamino-3-éthylhexanol(3) elle donne un *picrate* et un *picrolonate* caractéristiques. La fonction cétone a été prouvée par transformation dans l'hydrochlorure de semicarbazone, facilement cristallisable.

Le 6-diméthylamino-3-éthylhexanol(3) est une huile incolore, ne devenant pas brune au contact de l'air, d'odeur faible. Il a été caractérisé par son *hydrochlorure* et son *picrate*. Par fixation d'iодure de méthyle, il fournit en jolis cristaux l'iодure de triméthyl-[4-éthyl-4-hydroxy-hexyl]-ammonium dont on a préparé le *chlorure* par action de chlorure d'argent. Ce corps, intéressant au point de vue pharmacologique, a été caractérisé par le *chloroaurate*, le *chloroplatinate* et le *picrate*.

Par benzoylation du 6-diméthylamino-3-éthyl-hexanol(3), que nous ayons suivi la méthode de Fourneau<sup>2)</sup> ou celle de Blicke et Blake,<sup>3)</sup> nous n'avons pas réussi à obtenir l'hydrochlorure du dérivé benzoylé, ce que nous attribuons à des empêchements stériques.

### Partie expérimentale.

Dans 300 cc. d'une solution de bromure d'éthylmagnésium dans l'éther butylique normal, on verse une solution de 10 gr d'éther 4-diméthylaminobutyrique dans le même solvant.\*). La réaction s'effectue avec dégagement de chaleur.

Après un repos de 2 jours, le liquide réactionnel est porté à l'ébullition, et décomposé par de l'eau et de l'acide chlorhydrique. Après séparation de la couche butylique, le résidu aqueux est épuisé à l'éther. Le liquide aqueux est additionné d'un excès d'alcali, puis distillé dans un courant de vapeur d'eau pour chasser les bases volatiles. Le distillat est neutralisé au rouge méthyle par de l'acide chlorhydrique normal. La solution d'hydrochlorure est concentrée dans le vide en un sirop dont on libère les bases par addition de soude caustique à 50%. On extrait les bases à l'éther, on dessèche par  $K_2CO_3$  et l'on fractionne. Après deux distillations, on obtient, à côté d'une petite fraction intermédiaire et du résidu, deux portions principales, dont la première bout entre 70 et 80° sous 13 mm (la 6-diméthylamino-hexanone-3), la seconde entre 100 et 110° sous 13 mm (le 6-diméthylamino-3-éthylhexanol-3).

### 6-Diméthylamino-hexanone(3).

Il bout, après rectification, entre 70 et 75° sous 13 mm. C'est un liquide d'odeur fortement basique, brunissant au contact de l'air.

---

\* ) La solution de bromure d'éthylmagnésium doit être débarrassée du bromure d'éthyle non entré en réaction, car, d'après une communication privée de M. R. Lukeš, il compliquerait la réaction par la formation de sels quaternaires. Comme il est impossible de séparer le bromure d'éthyle et l'éther éthylique par distillation, nous avons employé comme solvant l'éther butylique normal qui est d'un accès facile.

*Picrate.* — Il a été préparé en mélangeant les poids équivalents des composants en solution alcoolique. Recristallisé dans l'eau, il fond constamment à 111° (non corr.). Il a été analysé après dessiccation dans le vide sulfurique.

Substance: 7·337 mgr;  $N_2$  0·975 cc. (742·5 mm, 17°).

$C_{14}H_{20}O_8N_4$  (372·0): Calculé  $N$  15·05%.

Trouvé  $N$  15·25%.

*Picrolonate.* — Préparé en solution alcoolique, il forme un précipité jaune, peu soluble dans l'eau froide et l'alcool. Recristallisé dans l'alcool chaud, il fond constamment à 135·5° (non corr.). Il a été séché dans le vide sulfurique.

Substance: 6·167 mgr;  $N_2$  0·953 cc. (736 mm, 21°).

$C_{18}H_{25}O_6N_5$  (407·0): Calculé  $N$  17·23%.

Trouvé  $N$  17·35%.

*Hydrochlorure de semicarbazone.* — La cétone aminée est mélangée, en solution aqueuse saturée, avec le poids équivalent de chlorure de semicarbazide. Le mélange s'échauffe fortement et se prend au courant de 2 jours en une masse blanche, cristalline. Après 2 cristallisés dans l'alcool absolu, le produit fond à 190—191° (non corr.). Il a été séché dans le vide sulfurique.

Substance: 7·119 mgr;  $N_2$  1·507 cc. (738·5 mm, 20°).

15·191 mgr;  $AgCl$  9·163 mgr.

$C_9H_{21}ON_4Cl$  (236·4): Calculé  $N$  23·68%,  $Cl$  14·99%.

Trouvé  $N$  23·96%,  $Cl$  14·92%.

### 6-Diméthylamino-3-éthyl-hexanol(3).

Il forme une huile épaisse de faible odeur, bouillant, après rectification, entre 100 et 105° (sous 13 mm).

Substance: 7·469 mgr;  $N_2$  0·551 cc. (740 mm, 20°).

$C_{10}H_{23}ON$  (173·0): Calculé  $N$  8·09%.

Trouvé  $N$  8·35%.

*Hydrochlorure.* — Il cristallise dans l'acétone en petites aiguilles blanches ou encore en tablettes. Le point de fusion est à 173—174°. Pour l'analyse il a été séché dans le vide phosphorique.

Substance: 0·1004 gr;  $CO_2$  0·2111 gr,  $H_2O$  0·1018 gr.

9·243 mgr;  $N_2$  0·558 cc. (742·5 mm, 19°).

6·763 mgr;  $N_2$  0·402 cc. (749 mm, 16°).

10·961 mgr;  $AgCl$  7·585 mgr.



Calculé  $C\ 57.30\%$ ,  $H\ 11.46\%$ ,  $N\ 6.70\%$ ,  $Cl\ 16.91\%$ .

Trouvé  $C\ 57.36\%$ ,  $H\ 11.28\%$ ,  $N\ 6.89\%$ ,  $Cl\ 17.12\%$ ,  
 $N\ 6.90\%$ ,

*Picrate.* — On précipite une solution d'hydrochlorure par du picrate de sodium. Recristallisé dans l'alcool dilué, le produit fond constamment entre 104 et 105°. Il a été séché dans le vide sulfurique.

Substance: 6.212 mgr;  $N_2\ 0.774\ cc.$  (732 mm, 21°).

$C_{16}H_{26}O_8N_4$  (402.0): Calculé  $N\ 13.93\%$ .

Trouvé  $N\ 13.93\%$ .

### Hydroxyde de triméthyl-[4-éthyl-4-hydroxy-hexyl]-ammonium.

*Iodure.* — 2.8 gr de 6-diméthylamino-3-éthyl-hexanol(3) ont été additionnés en solution benzénique d'un peu plus que la quantité théorique d'iodure de méthyle. Il s'est séparé immédiatement une huile qui s'est prise après plusieurs heures. Recristallisé dans l'acétone ou précipité par l'éther dans sa solution dans l'alcool absolu, le produit est en menus cristaux blancs, non hygroscopiques, fusibles constamment entre 133 et 134° (non corr.). L'analyse a été opérée sur le produit séché dans le vide phosphorique.

Substance: 7.583 mgr;  $AgI\ 5.631\ mgr.$

$C_{11}H_{26}ONI$  (314.92): Calculé  $I\ 40.30\%$ .

Trouvé  $I\ 40.15\%$ .

*Chlorure.* — Il a été obtenu en faisant agir un excès de chlorure d'argent sur une suspension aqueuse d'iodure. L'évaporation au bain-marie a donné un corps cristallisé blanc, fortement hygroscopique. Pour le caractériser plus exactement, nous en avons préparé le chloroaurate et le chloroplatinate.

*Chloroaurate.* — Il se sépare après mélange de ses constituants en solution concentrée sous forme d'un précipité jaune d'or dont la recristallisation dans l'eau chaude donne de longues aiguilles jaunes, fusibles à 88° (non corr.). Le produit a été analysé après dessiccation dans le vide sulfurique.

Substance: 9.124 mgr;  $Au\ 3.423\ mgr.$

$C_{11}H_{26}ONCl_4Au$  (527.0): Calculé  $Au\ 37.42\%$ .

Trouvé  $Au\ 37.52\%$ .

*Chloroplatinate.* — Préparation analogue à celle du sel précédent. Recristallisé dans l'eau chaude, le sel est en petits cristaux orangés, subissant la décomposition vers 220° (chauffage rapide).

Analyse du produit séché dans le vide sulfurique :

Substance: 7·613 *mgr.*; *Pt* 1·908 *mgr.*

$C_{22}H_{52}O_2N_2Cl_6Pt$  (784·0): Calculé *Pt* 24·90%.

Trouvé *Pt* 25·06%.

*Picrate.* — Il cristallise après un repos prolongé d'un mélange de solutions concentrées d'iodure et de picrate de sodium. Recristallisé dans l'eau (où il est très soluble), il fond à 104° (non corr.). Il a été analysé après dessiccation dans le vide sulfurique.

Substance: 7·055 *mgr.*;  $N_2$  0·846 *cc.* (735 *mm.*, 21·5°).

$C_{17}H_{28}O_8N_4$  (416·0): Calculé *N* 13·47%.

Trouvé *N* 13·44%.

*Laboratoire de la maison  
G. J. Dříza, Prague-Holešovice  
(Tchécoslovaquie).*

### Bibliographie:

<sup>1)</sup> *Collection* 1930, 2, 712.

<sup>2)</sup> E. Fourneau, Préparation des médicaments organiques, 1921, p. 289.

<sup>3)</sup> *J. Amer. Chem. Soc.* 1931, 53, 1021.

## THE DETERMINATION OF BROMINE IN HIGHLY BROMINATED HYDROCARBONS

by FERDINAND SCHULZ.

In the course of the study of the exhaustive bromination of aromatic hydrocarbons (cf. Ferd. Schulz, *Collection* 1929, Vol. I, p. 228) the need occurred of a method for the determination of bromine in these substances for which neither Carius' method nor the lime method were suitable.<sup>1)</sup>

When applying the procedure of Marcusson and Döscher<sup>2)</sup> with hexabromobenzene, the substance for the most part sublimed without decomposition on combustion in oxygen.

A. Stepanoff<sup>3)</sup> devised a simple method for the determination of halogens by boiling organic substances with sodium and ethyl alcohol. Tests with hexachlorobenzene and monobromonaphthalene gave very accurate results.

C. W. Bacon<sup>4)</sup> having modified somewhat the original procedure of Stepanoff found it satisfactory with the most, even refractory, halogen compounds.

W. O. Walker<sup>5)</sup> obtained only poor results with monobromobenzene and monobromonaphthalene tested by the modified method of Bacon, and concluded that the method is not of general applicability.

J. Drogin and M. Rosanoff<sup>6)</sup> submitted the Stepanoff-Bacon method to systematic investigations and, having increased a little the amount of sodium used in the reaction, obtained very accurate results in 64 determinations of *Cl*, *Br* and *I* in various organic compounds, among others in hexachlorobenzene and in monobromonaphthalene.

J. A. Davidson,<sup>7)</sup> likewise, having examined five methods in the determination of the bromine value of linseed oil obtained the best results with Stepanoff's method.

In the testing of highbrominated hydrocarbons by the present author, Stepanoff's method failed completely, even after increasing

considerably the amount of sodium and the time of heating, but very accurate results could be obtained when replacing ethyl alcohol in the reaction by butanol.

### Experimental.

#### 1. Procedure according to Drogin and Rosanoff.

The following pure compounds were submitted to the testing:

hexabromobenzene	m. p. 327° C
pentabromotoluene	m. p. 288° C
hexabromonaphthalene	m. p. 317° C

In order to ascertain the true melting points of these substances for which discordant values are given in the literature \*) an electrically heated air bath with mica windows was constructed enclosing the whole column of a short stem thermometer.

The analysis was performed first precisely according to the modified procedure of Drogin and Rosanoff: 1 gr of sodium was added in small portions during 40 minutes to about 0·1 gr of the substance in 7 ccs of hot absolute ethyl alcohol (sp. gr 0·7931 at 16·5° C). After boiling for 1 hour the solution was acidified with nitric acid and titrated according to Vollhard with N/40 silver nitrate solution.

Weighed:

0·1147 gr of hexabromonaphthalene: found Br 50·70, theory 79·72.

In the next experiment twice the amount of sodium and alcohol was added, and the boiling was prolonged for 3 hours.

Weighed:

0·1080 gr of hexabromobenzene: found Br 62·40, theory 86·95.

The same experiment was repeated but the boiling was prolonged for 6 hours.

Weighed:

0·1018 gr of hexabromobenzene: found Br 84·05, theory 86·95.

The hydrogenation was then carried on very slowly and on gentle heating: 2 gr of sodium were added in very small portions during 2½ hours, the solution was boiled for 1 hour.

Weighed:

0·1149 gr of hexabromonaphthalene: found Br 60·23, theory 79·72.

\*) Beilstein, *Handbuch der organ. Chem.*, IV. Aufl. records for hexabromobenzene m. p. 306—316° C, for pentabromotoluene 280—285° C, for hexabromonaphthalene 245—252° C. The last value differs by more than 60° C from my determinations.

In the next experiment 2 gr of sodium were first added to 15 ccs of absolute alcohol, and the substance was hereafter boiled for 7 hours in the solution of sodium alcoholate.

Weighed:

0·0995 gr of hexabromonaphthalene: found Br 58·90, theory 79·72.

In view of these experiments it was manifest that Stepanoff's method cannot be applied in its original form to the determination of bromine in highly brominated hydrocarbons. The next step was to elevate the temperature of the reaction by using a higher boiling alcohol. Experiments carried out with butanol gave very satisfactory results.

## 2. Modified procedure with butanol.

After some preliminary trials the following mode of procedure was found to give accurate results: about 0·1 g of the substance and 30 ccs of anhydrous butanol were introduced into a 300 ccs Kjehldal flask, fitted with a reflux condenser, and heated to boiling on a graphite bath. Hereafter 2 gr of sodium were added to the boiling solution through the condenser in small portions during about 40 minutes, and the boiling was prolonged for 1 hour. The hot solution was then mixed with 140 ccs of distilled water and 7 ccs of concentrated nitric acid, and a N/40 silver nitrate solution was added in a small excess.

The solution was then filtered through a filtration tube filled with cotton wool and a little paper pulp, washed with 100 cc of water, and, after addition of 2 ccs of a saturated ferric ammonium alum solution was back titrated with a N/40 ammonium thiocyanate solution to a distinct pink colouration.

A blank with 300 ccs of distilled water shew that 0·3 cc of the N/40 thiocyanate solution are necessary to obtain a distinct rose colour. This amount was subtracted in each titration.

The silver nitrate solution was standardized under the same conditions against both potassium bromide and sodium chloride, and the mean of the two determinations was taken. (0·9959 N/40 for KBr and 0·9969 N/40 for NaCl).

The results of the determinations by this modified method were as follows:

Weighed:

0·0978 gr of hexabromobenzene,	found	Br 86·93,	theory 86·95
0·1020 gr » hexabromonaphthalene,	»	Br 80·03	
0·1043 gr »	»	Br 79·85	
0·1069 gr »	»	Br 80·09,	theory 79·72
0·1224 gr of pentambromotoluene,	»	Br 82·23,	theory 82·12

The presence of butanol coloured slightly yellow by the organic substance does not interfere with the titration.

The simple boiling of the substance with a sodium butyl alcoholate solution is not sufficient to obtain satisfactory results, as was demonstrated by the following experiment: 2 gr of sodium were dissolved in 30 ccs of boiling butanol. Hereafter 0'1118 gr of hexabromonaphthalene were added, and the solution was kept boiling for 2 hours. The titration gave only 53·69 per cent of bromine (theory 79·72).

### Summary.

1. Stepanoff's method for the determination of halogens in organic substances, as modified by C. W. Bacon, J. Drogin and M. Rosanoff does not yield satisfactory results in the analysis of highly brominated hydrocarbons. When replacing ethyl alcohol by butanol in the analysis the results are very accurate.

2. Accurate determinations of the melting points in an electrically heated oven, with mica windows, enclosing the whole column of a short stem thermometer gave the following values:

hexabromobenzene m. p.	327° C,
pentabromotoluene m. p.	288° C,
hexabromonaphthalene m. p.	317° C.

Received May 15th, 1931.

Fuel Technology Institute  
Faculty of Chemico-technological Engineering  
of the České vysoké učení technické, Prague.

### Literature.

- <sup>1)</sup> H. Meyer, *Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen* (1909), p. 205, 211.
- <sup>2)</sup> J. Marcusson and H. Döscher, *Mitt. kgl. Materialprüfungsamt* (1913), 30, p. 130.
- <sup>3)</sup> A. Stepanoff: *Ber.* (1906), 39, 4056.
- <sup>4)</sup> C. W. Bacon, *Amer. Chem. Soc.* (1909), 31, 49.
- <sup>5)</sup> W. O. Walker, *Amer. Chem. Soc.* (1911), 33, p. 598.
- <sup>6)</sup> J. Drogin and M. Rosanoff, *J. Amer. Chem. Soc.* (1916), 38, 711.
- <sup>7)</sup> J. A. Davidson, *Ind. Eng. Chem.* (1921), 13, 801.

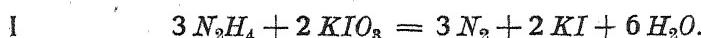
# ÉTUDE SUR L'OXYDATION ET LE DOSAGE DE L'HYDRAZINE ET DE LA SEMICARBAZIDE AU MOYEN DE L'IODATE DE POTASSIUM

par V. HOVORKA.

Les méthodes de dosage de l'hydrazine et de la semicarbazide sont basées sur un processus d'oxydation dans lequel le sel d'hydrazine (formé dans le cas de la semicarbazide sous l'action d'un acide), donne de l'azote libre et de l'eau. Les oxydations de ce genre ont lieu en milieu soit alcalin, soit acide, et on les obtient au moyen des agents d'oxydations suivants:  $KIO_3$ ,  $HIO_3$ ,  $KBrO_3 + KBr$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ , ou encore les sels  $Cu^{II}$ ,  $Hg^{II}$ ,  $Fe^{III}$ . L'oxydation terminée, on mesure le volume d'azote mis en liberté ou on détermine la consommation d'agent oxydant.

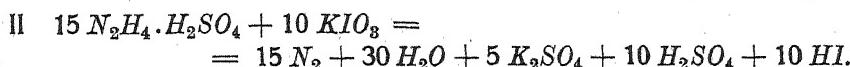
Dans le présent travail, j'étudie l'oxydation et le dosage d'hydrazine au moyen de l'iodate de potasse d'après le procédé de Rimini<sup>1)</sup> en milieu acide, mais avec addition de perchlorate mercurique aux mélanges réactionnels. Le dit auteur avait élaboré sa méthode pour les milieux indifféremment acides ou alcalins.

Dans l'oxydation de l'hydrazine en milieu alcalin il s'agit essentiellement de la réaction



L'excès d'iodate après oxydation est déterminé iodométriquement. Ainsi que l'ont montré A. Kurtenacker et H. Kubina,<sup>2)</sup> puis W. C. Bray et E. I. Cuy,<sup>3)</sup> la réaction n'est applicable au dosage de l'hydrazine que dans le cas où la solution acide de sel hydrazinique est d'abord additionnée d'un excès d'iodate de potassium, et de soude caustique seulement ensuite. Si cet ordre de mélange n'est pas observé, les résultats obtenus sont régulièrement trop bas.

Lors du dosage de l'hydrazine d'après Rimini en solution acide, les deux réactions suivantes ont simultanément lieu:

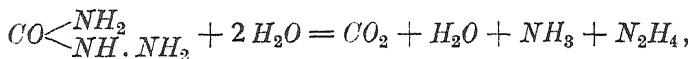




L'iode formé est expulsé par ébullition, l'excès d'iodate est dosé, après addition de *KI*, au moyen de thiosulfate.

Ce procédé de dosage donne des chiffres théoriques (C. F. Hale et H. W. Redfield<sup>4)</sup>), parce que l'oxydation s'accomplice sans réactions secondaires et ne fournit que de l'azote et de l'eau. Son inconvénient est d'exiger une ébullition très prolongée pour expulser la totalité de l'iode et un refroidissement de la liqueur avant la détermination de l'excès d'agent oxydant. Ces inconvénients n'apparaissent pas dans le procédé Bray et Cuy qui opèrent l'oxydation à la température ordinaire en vase clos et, au lieu de chasser l'iode, le déterminent simultanément avec l'excès d'iodate.

On rencontre l'application du procédé Rimini dans la méthode de Maselli<sup>5)</sup> pour le dosage de la semicarbazide, où ce corps est d'abord dédoublé par ébullition avec de l'acide sulfurique dilué suivant le schéma :



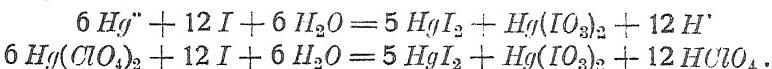
après quoi l'hydrazine mise en liberté est dosée d'après Rimini.

Analogue à la méthode ci-dessus de Bray et de Cuy est le procédé Kurtenacker et Kubina pour doser la semicarbazide : Le dédoublement et l'oxydation sont opérés à la température ordinaire, en vase clos, au moyen d'acide sulfurique et d'iodate, et l'iode libéré est dosé simultanément avec l'excès d'agent oxydant.

Dans le dosage de l'hydrazine d'après Rimini en milieu acide l'expulsion de l'iode constitue une opération désagréable et lente. Bray et Cuy l'évitent en opérant en vase clos et en dosant l'iode mis en liberté, après addition d'*IK*, à la fois avec l'excès d'iodate. La quantité d'iode formé est considérable, l'iode se sépare même au sein du liquide. Le vase présente une surpression qui augmente du chef de l'azote dégagé dans l'oxydation de l'hydrazine. Vu cette surpression, il y a des pertes probables d'iode qui peuvent se produire d'une part par suite de l'étanchéité imparfaite de la fermeture, d'autre part au moment du débouchage nécessaire pour l'addition de l'iodure de potassium.

Pour éviter l'ébullition nécessaire à l'expulsion de l'iode dans la méthode de Rimini, et les pertes possibles pouvant se produire dans le procédé Bray et Cuy, j'ajoute du perchlorate mercurique aux mélanges réactionnels.<sup>6)</sup>

Dans les oxydations par l'acide iodique (iodates en milieu acide) les sels mercuriques se comportent, suivant les conditions de l'expérience, des deux manières suivantes: 1. ils fixent les ions  $I'$ , formés par la réduction de  $IO_3'$ , à l'état de  $HgI_2$  non dissocié, ou 2. ils réagissent de la façon suivante avec l'iode libéré:



La première éventualité, c'est-à-dire la fixation d'ion  $I'$  (empêchement de la réaction entre  $HI$  et  $HIO_3$ ), a lieu dans le cas où le mélange réactionnel présente un grand excès de sel mercurique (perchlorate ou sulfate). Dans ce cas-là, le mercure se trouve à la fois dans la solution ( $Hg''$ ) et dans le précipité (iodate et sulfate basique si on avait acidulé par  $H_2SO_4$ ). Vu que la majeure partie de  $IO_3'$  est combinée à l'état de  $Hg(IO_3)_2$ , l'oxydation ne se fait que lentement et ne donne pas de quantité un peu forte de  $HI$  à la fois. Le peu d'acide iodhydrique formé est en effet aisément transformé au fur et à mesure en iodure mercurique.

Le deuxième cas, c'est-à-dire la réaction de l'iode avec les sels mercuriques, se présente lorsque l'excès de sel mercurique dans le mélange réactionnel est moins considérable et qu'on agite peu. Ici, le mercure se trouve principalement dans le précipité, tandis que la solution ne renferme que peu de  $Hg''$ . Dans un tel mélange l'oxydation par l'acide iodique s'accomplit plus rapidement, mais l'acide iodhydrique formé, étant partiellement oxydé par l'acide iodique, ne passe pas entièrement à l'état de  $HgI_2$ . Il y a mise en liberté d'iode qui, lorsqu'on agite, réagit avec le sel mercurique contenu dans le précipité.

C'est avec les sels mercuriques dissociés (perchlorate, sulfate) que l'iode réagit le mieux, mais il est également fixé par des sels insolubles, tels que le sulfate basique ou le phosphate. Avec le chlorure mercurique il ne réagit que très lentement et difficilement. Lors de la réaction entre l'iode et les sels mercuriques, il se forme des précipités blancs au premier moment mais qui deviennent jaunes et orangés plus tard. Par une quantité d'iode plus considérable ils acquièrent une couleur rose. Il semble que l'iodure mercurique formé dans la réaction entre dans la composition des précipités colorés (produits plus complexes) dont il se détache plus tard (lorsque sa proportion y augmente). Dans la réaction mentionnée de l'iode avec le sel mercurique il se produit de l'iodate mercurique qui dans une solution acidulée de  $KI$  libère  $12 I$ , soit une quantité égale à celle fixée par le sel mercurique.

Dans ma nouvelle méthode de dosage de l'hydrazine en liquide acide en présence de perchlorate mercurique, il n'y a pas de pertes

d'iode, l'équation III n'entre pas en ligne de compte, et la consommation d'iodate découle de l'équation I.

Dans un mélange acidulé de solutions de  $KIO_3$ ,  $Hg(ClO_4)_2$  et  $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$  l'oxydation de l'hydrazine se fait lentement, parce que la majeure partie de l'agent oxydant se fixe à l'état de  $Hg(IO_3)_2$  peu soluble, et que l'agent réducteur, c'est-à-dire le sulfate d'hydrazine, passe lui aussi dans le précipité qui se forme lors du mélange du sulfate d'hydrazine et du perchlorate ou du sulfate mercurique, et se compose probablement de sels doubles. Si, toutefois, le sulfate d'hydrazine est remplacé par du chlorhydrate, ou si après le sulfate on ajoute de l'acide chlorhydrique, l'oxydation de l'hydrazine devient plus rapide. En effet, l'acide chlorhydrique dissout non seulement l'iodate mercurique, mais encore les composés hydraziniques insolubles, ce qui fait augmenter la concentration en ions  $IO_3^-$  et  $N_2H_5^+$ .

La vitesse d'oxydation et l'exactitude du dosage de l'hydrazine dépend toutefois de la proportion de l'acide chlorhydrique ajouté. Lorsque le mélange renferme l'acide chlorhydrique en quantité capable d'empêcher la formation de l'iodate mercurique et des composés doubles, il se produit une quantité considérable d'iodure mercurique (se séparant plus tard sous forme d'un précipité soyeux) qui n'agit que lentement sur l'iode libéré et ne le fixe pas entièrement. Dans un tel mélange l'oxydation de l'hydrazine s'accomplit, il est vrai, en quelques minutes, mais en même temps il y a mise en liberté d'iode qui ne passe que partiellement à l'état de chlorure mercurique tandis que la majeure partie en reste dans le liquide et au-dessus de lui. Pour le dosage de l'hydrazine il importe que le mélange réactionnel ne contienne qu'une quantité appropriée de  $HCl$  (et partant de  $HgCl_2$ ), ne suffisant pas, il est vrai, pour empêcher complètement la formation d'iodate mercurique et de sels mercuriques insolubles, mais qui cependant accélère l'oxydation et n'entrave pas la fixation d'iode. L'addition de  $HCl$  a pour but d'augmenter la concentration en  $IO_3^-$  et  $N_2H_5^+$ . Toutefois, cet acide ne doit pas transformer la totalité du sel mercurique en chlorure mercurique qui fixe mal l'iode. J'ai pu constater que la quantité de  $HCl$  la plus avantageuse est celle qui transforme en  $HgCl_2$  30—50% du perchlorate mercurique présent.

L'oxydation de l'hydrazine commence 1 minute environ après le mélange des corps réagissants, elle est pratiquement terminée au bout de 30—35 minutes. Elle se manifeste par un dégagement d'azote et un virage de la couleur du précipité de blanche en jaune ou quelquefois en rose. Le plus souvent elle devient plus claire par un repos prolongé. Si l'on a opéré avec une quantité un peu considérable de

sel hydrazinique ou d'acide chlorhydrique sans trop agiter, le liquide se colore faiblement par l'iode, mais cette coloration disparaît après agitation par suite de sa réaction avec le sel mercurique. Chez de tels mélanges les précipités renferment assez souvent de l'iодure mercurique même après 30 minutes. L'oxydation terminée, le mélange est additionné d'un excès d'iodure de potassium qui dissout le précipité renfermant  $Hg^{II}$ ,  $IO_3$ ,  $Cl$ ,  $I$ ,  $SO_4$ . En même temps, il y a mise en liberté d'iode qu'on dose au moyen de thiosulfate.

Ma nouvelle méthode de dosage de l'hydrazine en présence de perchlorate mercurique donne des résultats concordant bien avec ceux de la méthode de Rimini, ce qui prouve que l'oxydation de l'hydrazine n'est pas accompagnée de réactions secondaires qui puissent déterminer des pertes d'hydrazine.\*). Elle constitue une accélération essentielle de la méthode de l'auteur italien, vu que l'ébullition du mélange réactionnel et son refroidissement ultérieur sont supprimés. L'exécution d'un essai exige le même temps que le dosage par la méthode Kolthoff<sup>7)</sup> basée sur la réaction de Sabanajev<sup>8)</sup> (oxydation de l'hydrazine par le permanganate en liqueur alcaline).

Dans le dosage de la semicarbazide d'après mon nouveau procédé au  $Hg(ClO_4)_2$  c'est l'hydrazine détachée de la semicarbazide sous l'action de l'acide qui est oxydée et dosée.

Dans les conditions étudiées le chlorhydrate de semicarbazide ne forme de combinaison insoluble ni avec le perchlorate ni avec le sulfate mercuriques. Grâce à cela le mélange des corps à faire réagir ne donne au début qu'un précipité d'iodate mercurique. Des combinaisons insolubles du sulfate d'hydrazine avec le perchlorate ou le sulfate mercuriques ne sauraient exister dans le précipité que d'une façon transitoire. Elles peuvent en effet se former à partir du sulfate d'hydrazine engendré dans la scission de la semicarbazide. L'hydrolyse de cette dernière et l'oxydation de l'hydrazine qui en naît sont terminées en 30 minutes, ainsi que j'ai pu le constater en comparant les chiffres obtenus avec les résultats que donne la méthode de Masselli. Toutefois, ma méthode est bien plus commode et expéditive que celle de l'auteur italien, et donne des résultats tout à fait satisfaisants.

Je tâcherai d'établir par de nouvelles recherches si ma méthode au perchlorate mercurique se laissera appliquer au dosage d'autres dérivés hydraziniques.

---

\*) Dans leur travail, Bray et de Cuy signalent l'étude de Brown et Shetterly où ces auteurs observent la formation de  $HN_3$  et de  $NH_3$  lors de l'oxydation de l'hydrazine par l'acide iodique en présence de sels d'argent.

Lors de l'oxydation de l'hydrazine par l'iodate ou l'hypobromite en milieu alcalin il y a formation d'ammoniaque. Lorsque l'oxydation a lieu au contact de l'air, cette formation est aisément explicable par l'action de l'oxygène atmosphérique sur l'hydrazine libérée.\*). Toutefois, même en opérant dans un courant d'hydrogène, on observe de faibles quantités d'ammoniaque variant avec les conditions de l'expérience.

La formation d'ammoniaque fait voir que l'oxydation de l'hydrazine ne s'accomplice pas seulement d'après l'équation I, mais qu'une faible proportion d'hydrazine subit une autre décomposition. Pour en élucider la cause et pour voir s'il se forme à côté de l'ammoniaque un autre produit azoté, il sera nécessaire de faire une nouvelle série d'essais dans lesquels on étudiera l'influence de l'alcali, de la proportion de sel hydrazinique, d'iodate, et enfin l'oxydation de l'hydrazine par l'hypoiodite qui dans les désoxydations de l'iodate apparaît quelquefois comme produit transitoire.

### Partie expérimentale.

Les sels suivants ont servi dans mes essais : le sulfate d'hydrazine Merck (2 fois recristallisé), le chlorhydrate d'hydrazine (Merck) et le chlorhydrate de semicarbazide (Schuchardt).

Solution I: 4 gr environ de  $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$  dans 1 litre  
 » II: 3·5 » »  $N_2H_4 \cdot 2HCl$  » 1 »  
 » III: 5 » »  $CO \cdot (NH_2)NH \cdot NH_2 \cdot HCl$  dans 1 litre.

La teneur en hydrazine était déterminée au moyen des méthodes de Rimini, de Bray et Cuy, et de Maselli.

Les acidulations étaient opérées au moyen de l'acide sulfurique dilué (1 : 10). Pour la dissolution partielle des précipités mercuriques je me servais d'acide chlorhydrique dilué (de N/25 environ). L'oxydation de l'hydrazine était effectuée par  $KIO_3$  ou  $KBrO$  N/10 environ. Une solution de  $Na_2S_2O_3$  environ N/10 servait au titrage de l'iode. Dans les essais exécutés en présence de perchlorate mercurique le titre de l'iodate était toujours établi en présence d'une quantité de  $Hg(ClO_4)_2$  égale à celle ajoutée au mélange réactionnel.

\*) Parmi les divers auteurs ce sont surtout Bray et Cuy<sup>9)</sup> qui soulignent l'action de l'oxygène de l'air sur l'hydrazine en liqueur alcaline. Ces mêmes auteurs démontrent qu'à la température ordinaire et en l'absence de l'air l'hydrazine libre ne subit, pendant 26 heures, aucune décomposition par une solution normale de soude caustique.

La solution de perchlorate mercurique était préparée en dissolvant 55—60 gr d'oxyde mercurique fraîchement précipité dans 300—350 gr d'acide perchlorique à 20% et en ramenant au litre (2 cc. de cette liqueur renfermaient 0·1093 gr de mercure).

Voici le mode opératoire dans les diverses méthodes employées:

Méthode de Rimini: Une solution de sulfate d'hydrazine acidulée par  $H_2SO_4$  est additionnée d'un excès de  $KIO_3$  N/10 environ, et le mélange est maintenu à l'ébullition jusqu'à expulsion totale de l'iode. Après avoir refroidi, on ajoute un excès de  $KI$ , et l'on détermine au moyen de thiosulfate l'iode mis en liberté.

Méthode de Bray et de Cuy: Une solution acidulée de sel hydrazinique, placée dans un ballon Erlenmeyer, est additionnée d'un excès d'iodate. Au bout de 5 minutes, on ajoute avec précaution un excès de  $KI$ , et l'on dose l'iode par le thiosulfate.

Méthode de Maselli: Une solution de chlorhydrate de semi-carbazide est maintenue pendant  $\frac{1}{4}$  d'heure en ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, puis additionné d'un excès de  $KIO_3$ , après quoi on procède d'après Rimini.

Dans le dosage de l'hydrazine par l'iodate de potassium en liqueur acide et en présence de  $Hg(ClO_4)_2$  voici comment il faut procéder: A la solution de sel hydrazinique (contenant pour le chlorhydrate 0·09 gr, pour le sulfate 0·12 gr au maximum), acidulée par 10 cc. de  $H_2SO_4$  dilué (1 : 10) et 20—30 cc. de  $HCl$  dilué, on ajoute 4 cc. de solution de  $Hg(ClO_4)_2$  et un excès d'iodate. Le mélange réactionnel, qui sépare un précipité blanc, est abandonné à la température ordinaire en agitant de temps à autre.

Lors de l'oxydation de l'hydrazine, qui se trahit après 1 minute environ par un jaunissement des précipités, il y a dégagement d'azote qui est le plus vif dans les premières 10 minutes. Il arrive parfois qu'il se sépare de l'iode mais qui disparaît lorsqu'on mélange le liquide réactionnel. Après 30—35 minutes, on ajoute un excès d'iodure de potassium (4 gr) qui dissout le précipité et agit en même temps sur l'iodate avec mise en liberté d'iode. Ce dernier est dosé au thiosulfate par titrage habituel.

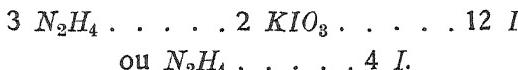
Lorsqu'on opère sur du sulfate d'hydrazine solide, on fait bien de l'employer sous forme d'une poudre et d'en mettre en solution la majeure partie par addition d'acide chlorhydrique dilué. C'est alors seulement qu'on ajoute de l'acide sulfurique étendu et qu'on procède comme ci-dessus.

La marche à suivre dans le dosage de la semicarbazide est la même que pour les sels hydraziniques.

Pour calculer l'hydrazine on se sert dans la méthode de Rimini et Maselli de la proportion suivante:



Dans la méthode de Bray et de Cuy, dans celle de Rimini en liqueur alcaline et dans mon nouveau procédé au perchlorate mercurique on met en calcul la proportion:



### *Oxydation de l'hydrazine en milieu acide.*

#### *Oxydation par l'iode en présence de perchlorate mercurique.*

Par une série d'essais j'ai d'abord établi l'influence qu'exerce sur l'oxydation la proportion d'acide chlorhydrique et la durée de réaction. J'ai opéré sur du sulfate d'hydrazine pulvérisé dont la teneur en hydrazine avait été déterminée par la méthode de Rimini. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I.

#### Méthode de Rimini.

$f \text{ } Na_2S_2O_3 \text{ N/10 environ} = 1.0071.$

No	Mis en œuvre gr de $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	$a^*)$	b	c	Trouvé gr de $N_2H_4$	Hydrazine trouvée en %
1	0.1063	49.75	10.76	38.99	0.02621	24.66
2	0.0914	49.75	16.34	33.41	0.02246	24.58
3	0.1003	49.75	13.03	36.72	0.02469	24.61
<i>Moyenne:</i>						24.61%

$f \text{ } Na_2S_2O_3 \text{ N/10 environ} = 0.98116.$

1	0.1058	63.38	23.62	39.76	0.02604	24.62
2	0.0964	63.38	27.25	36.13	0.02367	24.55
3	0.0627	63.38	39.86	23.52	0.01541	24.57
4	0.1006	63.38	25.53	37.85	0.02479	24.64
5	0.0999	63.38	25.90	37.48	0.02455	24.58
<i>Moyenne:</i>						24.59%

\* )  $a = cc.$  de  $Na_2S_2O_3 \text{ N/10}$  environ consommés par l'iode libéré de l'iodate.

$b = cc.$  de  $Na_2S_2O_3$  N/10 environ consommés par l'iode libéré du restant d'iodate.

$c = cc.$  de  $Na_2S_2O_3$  N/10 environ consommés par l'iode répondant à l'iodate disparu.

La teneur en hydrazine trouvée par ce procédé s'accorde bien avec la teneur théorique pour  $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$  qui est de 24·63%.

Dans les essais suivants, où l'oxydation a été opérée en présence de perchlorate mercurique, je mettais en œuvre de 0·08 à 0·125 gr de sel solide dont je mettais la majeure partie en solution par addition d'acide chlorhydrique étendu. Les mélanges réactionnels étaient acidulés par 10 cc. d'acide sulfurique dilué, puis additionnés d'un même volume (4 cc.) de solution de perchlorate mercurique.

Voici les résultats de plusieurs séries d'essais :

- I. Mis en œuvre: 20 cc. de  $HCl$  N/25 env. Durée d'action: 15 minutes.  
Moyenne de 10 essais: 24·37% de  $N_2H_4$ .
- II. Mis en œuvre: 20 cc. de même acide. Durée d'action: 20 minutes.  
Moyenne de 5 essais: 24·49% de  $N_2H_4$ .
- III. Mis en œuvre: 20 cc. de même acide. Durée d'action: 30—35 minutes.

### Tableau II.

$f Na_2S_2O_3$  N/10 environ = 0·98116.

No	Mis en œuvre gr de $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	a	b	c	Trouvé gr de $N_2H_4$	Hydrazine trouvée en %
1	0·0715	49·43	27·03	22·40	0·01761	24·63
2	0·0856	49·43	22·65	26·78	0·02105	24·59
3	0·0878	49·43	21·96	27·47	0·02159	24·60
4	0·0882	49·43	21·80	27·63	0·02172	24·61
5	0·0965	49·43	15·30	30·23	0·02376	24·63
6	0·0812	49·43	24·07	25·36	0·01993	24·55
7	0·1058	49·43	16·37	33·06	0·02598	24·56
						Moyenne: 24·59%

$f Na_2S_2O_3$  N/10 environ = 1·0148.

1	0·1267	46·57	8·37	38·20	0·03106	24·52
2	0·1050	46·57	14·80	31·77	0·02583	24·60
3	0·1296	46·57	7·40	39·17	0·03184	24·58
4	0·1067	46·57	14·25	32·32	0·02628	24·63
5	0·1249	46·57	8·80	37·77	0·03071	24·59
						Moyenne: 24·58%

IV. Mis en œuvre: 10 cc. de  $HCl$  N/25 env. Durée d'action: 30—35 min.

Tableau III.

$f Na_2S_2O_8$  N/10 environ = 1·0148.

No	Mis en œuvre gr de $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	a	b	c	Trouvé gr de $N_2H_4$	Hydrazine trouvée en %
1	0·1015	46·57	15·90	30·67	0·02493	24·57
2	0·0898	46·57	19·50	27·07	0·02201	24·51
3	0·1022	46·57	15·75	30·82	0·02506	24·52
4	0·0814	46·57	21·87	24·70	0·02008	24·67
5	0·0970	46·57	17·20	29·37	0·02388	24·62
6	0·0787	46·57	22·99	23·58	0·01917	24·36
7	0·1041	46·57	15·20	31·37	0·02550	24·51
8	0·1267	46·57	8·36	38·21	0·03107	24·52
9	0·0936	46·57	18·35	26·22	0·02294	24·52
10	0·0892	46·57	19·60	26·97	0·02193	24·58

Moyenne (à l'exclusion du n° 6): 24·55% (24·53%)

V. Mis en œuvre 30 cc. de  $HCl$  N/25 env. Durée d'action: 30—35 min.

Moyenne de 5 essais: 24·57% de  $N_2H_4$ .

VI. Mis en œuvre 40 cc. de même acide. Durée d'action: 30—35 minutes.

Moyenne de 3 essais: 24·54% de  $N_2H_4$ .

La comparaison des séries I—III fait voir que l'oxydation de l'hydrazine est terminée au bout de 30—35 minutes. La partie principale de l'hydrazine est oxydée durant les premières 10 minutes, tandis que le reste ne s'oxyde que lentement. Ce ralentissement peut être dû à ce que la concentration en agent d'oxydation et agent de réduction a subi une diminution, et que la formation des ions  $IO_3^-$  et  $N_2H_5^+$  à partir des précipités n'a lieu que lentement.

Voici maintenant ce qui résulte de l'examen des tableaux III—VI: La dose d'acide chlorhydrique la plus avantageuse est de 20 à 30 cc. d'acide N/25 environ, car pour elle les chiffres obtenus s'approchent le plus des valeurs théoriques. Une dose de 10 cc. de cet acide donne elle aussi des résultats satisfaisants, mais l'oxydation de l'hydrazine est ici plus lente, de sorte qu'un dégagement considérable d'azote s'observe même après 10 minutes. Dans les cas où l'on opère avec une proportion de  $HCl$  supérieure à 10 cc., l'oxydation est plus rapide, ce qu'on peut expliquer en admettant que dans ce cas l'acide met en solution un nombre plus considérable d'ions  $IO_3^-$  et  $N_2H_5^+$ . L'addition de 40 cc. de  $HCl$  N/25 ne convient pas pour l'analyse, parce qu'il se produit alors plus de chlorure mercurique qui fixe mal

l'iode. (En pareil cas, il faut que le mélange réactionnel soit plus fréquemment agité.)

L'influence de l'acide chlorhydrique ressortira avec plus d'évidence du tableau suivant indiquant le rapport entre le perchlorate mercurique mis en œuvre (exprimé en *gr* de *Hg*) et l'acide chlorhydrique employé:

IV:	4 cc. de solution de $Hg(ClO_4)_2$	10 cc. de <i>HCl</i> N/25 environ
	= 0·2186 gr de <i>Hg</i>	. . . 0·1364 gr de <i>HCl</i>
III:	0·2186 gr de <i>Hg</i>	. . . 0·02729 gr de <i>HCl</i>
V:	0·2186 gr de <i>Hg</i>	. . . 0·04093 gr de <i>HCl</i>
VI:	0·2186 gr de <i>Hg</i>	. . . 0·05458 gr de <i>HCl</i>

Dans les séries IV, III et V l'allure de réaction est la plus favorable pour les cas où l'acide chlorhydrique ajouté peut former théoriquement 17·16%, 34·33% et 51·5% de chlorure mercurique par rapport au mercure total.

Voici maintenant les résultats obtenus dans le dosage de l'hydrazine dans son chlorhydrate:

Tableau IV.

*f Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>* N/10 environ = 1·0148.

Sans addition de *HCl*.

No	Mis en œuvre gr de $N_2H_4 \cdot 2 HCl$	a	b	c	Trouvé gr de $N_2H_4$	Hydrazine trouvée en %
1	0·0904	46·62	12·70	33·92	0·02758	30·51
2	0·0940	46·62	11·36	35·26	0·02867	30·50
3	0·0843	46·62	14·84	31·78	0·02584	30·65
4	0·0972	46·62	10·19	36·43	0·02962	30·47
Moyenne: 30·53%						

Avec addition de *HCl*: 10 cc. *HCl* N/25 environ.

1	0·0975	46·62	9·96	36·66	0·02981	30·57
2	0·0947	46·62	11·20	35·42	0·02880	30·41
3	0·0899	46·62	12·97	33·65	0·02736	30·43
4	0·0788	46·62	17·02	29·60	0·02407	30·54
5	0·0956	46·62	10·73	35·89	0·02918	30·52
Moyenne: 30·49%						

Les valeurs trouvées pour l'hydrazine concordent bien avec celle qu'exige la formule  $N_2H_4 \cdot HCl$  (30·53%). Si toutefois la proportion d'acide chlorhydrique est considérable, la moyenne des chiffres obtenus est plus basse.

### Comparaison des diverses méthodes.

Alors que dans la méthode de Bray et de Cuy on fixe l'iode par  $KI$ , j'ai essayé d'arriver au même résultat par addition d'une solution de perchlorate mercurique.

Des mélanges renfermant des quantités constantes soit de sulfate, soit de chlorhydrate d'hydrazine acidulés en présence d'un excès d'iodate de potassium, ont été abandonnés au repos, en vase clos, pendant 5 minutes, puis additionnés avec précaution soit d'une solution de  $KI$ , soit d'une certaine quantité de  $Hg(ClO_4)_2$ . Dans l'un et l'autre cas on faisait couler le réactif sur les parois du vase. L'absorption des vapeurs d'iode par le perchlorate était instantanée, plus lente avec l'iodure de potassium. [La quantité de perchlorate nécessaire pour fixer l'iode doit être double de celle employée dans l'oxydation en présence de  $Hg(ClO_4)_2$ .]

Voici les données expérimentales:

#### A. Solution de sulfate d'hydrazine:

Oxydation en présence de  $Hg(ClO_4)_2$ :

Moyenne de 5 essais: 0·02653 gr de  $N_2H_4$ .

Fixation de l'iode par  $Hg(ClO_4)_2$  après oxydation à l'iodate:

Moyenne de 5 essais: 0·02655 gr de  $N_2H_4$ .

Fixation de l'iode par  $KI$  d'après Bray et Cuy:

Moyenne de 5 essais: 0·02656 gr de  $N_2H_4$ .

#### B. Solution de chlorhydrate d'hydrazine:

Oxydation en présence de  $Hg(ClO_4)_2$ :

Moyenne de 5 essais: 0·02822 gr de  $N_2H_4$ .

Fixation de l'iode par  $Hg(ClO_4)_2$  après oxydation à l'iodate:

Moyenne de 5 essais: 0·02825 gr de  $N_2H_4$ .

Fixation de l'iode par  $KI$  d'après Bray et Cuy:

Moyenne de 5 essais: 0·02826 gr de  $N_2H_4$ .

Ces chiffres font voir que l'accord entre les diverses méthodes est très satisfaisant. Les valeurs obtenues dans l'oxydation de l'hydrazine en présence de perchlorate mercurique sont régulièrement un peu plus basses que celles observées dans les procédés où l'iode est fixé après oxydation préalable.

### Dosage de l'hydrazine dans la semicarbazide.

J'ai procédé ici de la même manière que pour doser l'hydrazine dans ses sels: Les mélanges réactionnels renfermaient 0·097 au maximum de chlorhydrate de semicarbazide, un excès d'iodate de potassium, 4 cc. de solution de perchlorate mercurique, 10 cc. d'acide sulfurique dilué, 10 cc. d'acide chlorhydrique dilué. L'hydrolyse de la semicarbazide et l'oxydation de l'hydrazine mise en liberté ont été terminées en 30—35 minutes. Les résultats ont été contrôlés par la méthode de Maselli.

Tableau V.

#### Dosage de l'hydrazine dans le chlorhydrate de semicarbazide.

*f*  $Na_2S_2O_8$  N/10 environ = 1·0148.

##### Méthode de Maselli:

A.

No	cc. de solution de $CO(NH_2)_2.NH_2.HCl$	a	b	c	Trouvé gr de $N_2H_4$
1	25 cc.	47·46	6·23	41·23	0·02793
2	25 »	47·46	6·18	41·28	0·02797
3	25 »	47·46	6·20	41·26	0·02795
4	25 »	47·46	6·20	41·26	0·02795
					Moyenne: 0·02795

##### En présence de sel mercurique.

Durée de l'essai: 15 minutes. Mis en œuvre: 4 cc. de solution de  $Hg(ClO_4)_2$ .

1	25 cc.	47·42	13·30	34·12	0·02775
2	25 »	47·42	13·28	34·14	0·02776
3	25 »	47·42	13·28	34·14	0·02776
4	25 »	47·42	13·30	34·12	0·02775
					Moyenne: 0·02775—6

##### B. Autre solution de chlorhydrate de semicarbazide.

##### Méthode de Maselli:

1	25 cc.	46·65	5·05	41·60	0·02818
2	25 »	46·65	5·10	41·55	0·02809
3	25 »	46·65	5·08	41·57	0·02817
					Moyenne: 0·02813

En présence de sel mercurique.

Durée de l'essai: 30—35 minutes. Mis en œuvre: 4 cc. de solution de  $Hg(ClO_4)_2$ .

No	<i>cc.</i> de solution de $CO.NH_2.NH.NH_2.HCl$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Trouvé <i>gr</i> de $N_2H_4$
1	25 cc.	46·62	12·18	34·44	0·02807
2	25 »	46·62	12·21	34·41	0·02804
3	25 »	46·62	12·20	34·42	0·02805
					Moyenne: 0·02805

Le tableau fait voir que les résultats obtenus par ma méthode sont, il est vrai, un peu plus bas que ceux que donne la méthode de Maselli, mais que les écarts ne dépassent pas les limites tolérées. Le fait est peut-être dû à ce que les produits peu solubles qui se forment d'une manière transitoire à partir du sulfate ou du perchlorate mercuriques et du sulfate d'hydrazine, sont plus lents à se décomposer.

#### Oxydation de l'hydrazine en milieu alcalin.

Comme agent oxydant, servaient des solutions N/10 environ d'iodate ou d'hypobromite de potassium.

L'hypobromite alcalin fut déjà employé par Bray et Cuy, mais ceux-ci procédèrent de manière à ajouter un excès de brome aux solutions alcalinisées de sel d'hydrazine, tandis que dans mes essais on ajoutait directement une solution alcaline de  $KBrO$ .

Pour établir si le dosage à l'iodate et celui à l'hypobromite présentent des écarts ou non, j'ai fait plusieurs essais de la façon suivante: La solution de sel hydrazinique était additionnée d'un excès d'agent oxydant alcalin, puis, après un repos de 10 minutes en vase clos, d'un excès d'iodure de potassium. L'iode mis en liberté était dosé au thiosulfate. Les chiffres obtenus figurent dans le tableau VI.

Tableau VI.

Oxydation de l'hydrazine par une solution alcaline d'hypobromite.  
*f*  $Na_2S_2O_3$  N/10 environ = 0·9663.

No	Mis en œuvre <i>gr</i> de $N_2H_4.H_2SO_4$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Trouvé <i>gr</i> de $N_2H_4$	Hydrazine trouvée en %
1	0·0772	42·42	18·60	23·82	0·01844	97·00
2	0·0496	42·42	27·23	15·19	0·01176	96·28
3	0·0754	42·42	19·03	23·39	0·01811	97·52
4	0·0920	42·42	13·80	28·62	0·02216	97·82
5	0·0911	42·42	14·43	27·99	0·02167	96·59
						Moyenne: 97·04%

Oxydation de l'hydrazine par l'iodate en liqueur alcaline.  
 $f\ Na_2S_2O_8$  N/10 environ = 1·0281.

La méthode de Rimini a révélé dans 25 cc. 0·02452 gr de  $N_2H_4$  = 100%.

No	cc. de solution de $N_2H_4$ , $H_2SO_4$	a	b	c	Trouvé gr de $N_2H_4$	Trouvé
1	25	47·68	19·90	27·78	0·02288	93·30%
2	25	47·68	19·36	28·32	0·02332	95·11%
3	25	47·68	19·65	28·03	0·02308	94·14%
4	25	47·68	19·38	28·30	0·02331	95·04%
Moyenne: 94·39%						

Pour l'un et l'autre agents oxydants les résultats obtenus étaient trop bas, ce qui prouve l'existence de réactions secondaires au cours de l'oxydation. Les valeurs plus fortes lors de l'oxydation de l'hydrazine au moyen de l'hypobromite qu'au moyen de l'iodate témoignent de la présence d'un produit oxydable par l'hypobromite. Ce produit pourrait être constitué par l'ammoniaque qui apparaît souvent comme produit de décomposition de l'hydrazine. Pour en démontrer la présence, j'ai concentré, après acidulation préalable, les mélanges réactionnels provenant d'une douzaine d'essais, et j'ai pu en effet, après alcalinisation, y prouver l'ammoniaque à l'aide du réactif Nessler.

Vu que dans les essais mentionnés jusqu'ici la décomposition de l'hydrazine par l'oxygène de l'air n'était pas exclue, j'ai effectué des essais ultérieurs qualitatifs dans un courant d'hydrogène pur (lavé successivement par une solution de sulfate de cuivre, une solution alcaline de pyrogallol, et par l'acide sulfurique concentré). J'ai opéré ici avec du sulfate d'hydrazine pulvérisé (dans lequel j'ai d'abord déterminé le peu d'ammoniaque qui y reste malgré plusieurs recristallisations). 3 gr environ de ce sel ont été oxydés, par portions, en solution acidulée, d'après le procédé Rimini, les liqueurs réunies ont été concentrées, puis alcalinisées. Le réactif Nessler y a révélé une faible quantité d'ammoniaque.

Lors de l'oxydation de l'hydrazine par une solution alcaline d'iodate dans un courant d'hydrogène, j'ai opéré sur 3 gr environ de sel pulvérisé et des solutions alcalines renfermant respectivement 5, 10, 15 gr de KOH ou de NaOH dans 250—400 cc. La solution de l'agent oxydant a d'abord été débarrassée de son air (éventuellement encore de son ammoniaque) par une ébullition prolongée et un courant d'hydrogène que l'on continuait jusqu'à complet refroidissement du liquide. La solution alcaline d'iodate était refoulée dans un ballon (de 1000 cc.

de capacité), dans lequel se trouvait le sulfate d'hydrazine partiellement dissous dans 50—90 cc. d'eau bouillie saturée d'hydrogène. Le mélange réactionnel était traversé par un courant continu d'hydrogène qui passait d'ici dans de l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendus. Au bout de  $\frac{3}{4}$  d'heure ou d'une heure, on a pu, à l'aide du réactif Nessler, constater de l'ammoniaque dans l'acide absorbeur. Toutefois, sa proportion était si faible qu'elle ne saurait entrer en ligne de compte dans le dosage de l'hydrazine par une solution alcaline d'iodate dans l'atmosphère d'hydrogène ou plus généralement à l'abri de l'air (car on opère habituellement sur 0·1 à 0·15 gr de sulfate). Il n'en reste pas moins vrai que la quantité d'ammoniaque ainsi constatée était supérieure à celle trouvée dans l'essai à blanc.

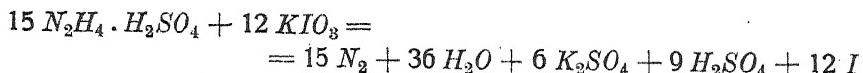
Lorsqu'on opérait avec une dose plus forte de soude caustique et une dose moindre d'iodate de potassium, le rendement en ammoniaque a augmenté. Cela met en évidence que l'alcalinité du milieu influe elle aussi sur la formation d'ammoniaque. De nouveaux essais seront nécessaires pour en expliquer la cause.

Avant de terminer, je tiens à adresser à M. le professeur J. Hanuš mes meilleurs remerciements des précieux conseils dont il a bien voulu m'aider pendant mon travail.

*Institut de Chimie analytique  
à l'École Polytechnique tchèque  
de Prague (Tchécoslovaquie).*

#### Résumé.

L'auteur donne une nouvelle méthode de dosage de l'hydrazine (dans ses sels et dans la semicarbazide) par oxydation au moyen de l'iodate de potassium en milieu acide. Dans les méthodes à l'iodate des auteurs antérieurs l'iode mis en liberté par la réaction



est soit expulsé par ébullition (Rimini), soit déterminé simultanément avec l'excès d'agent oxydant (Kurtenacker et Kubina, Bray et Cuy). Pour éviter l'ébullition des mélanges et les pertes d'iode, l'auteur ajoute du perchlorate mercurique aux mélanges réactionnels. Suivant les conditions de l'expérience, les sels mercuriques (perchlorate, sulfate ou encore sulfate et phosphate basiques) ont pour effet soit d'empêcher entièrement la mise en liberté d'iode (c'est-à-dire la réaction entre  $HIO_3$  et  $HI$ ), soit de réagir avec la faible

quantité d'iode éventuellement libérée en le faisant passer à l'état de  $HgI_2$  et en une quantité d'iodate mercurique équivalente à l'iode entré en réaction.

L'oxydation de l'hydrazine dans les mélanges réactionnels acidulés par  $H_2SO_4$  et renfermant du sulfate d'hydrazine est lente, parce que l'iode et le sulfate d'hydrazine passent l'un et l'autre dans le précipité. Si toutefois le mélange contient de l'acide chlorhydrique, l'oxydation de l'hydrazine devient plus rapide, parce que cet acide dissout les précipités. L'addition d' $HCl$  ne doit toutefois pas transformer la totalité du mercure en  $HgCl_2$ , car ce sel ne saurait empêcher la réaction entre  $HIO_3$  et l'iode, et fixe mal l'iode. Après 30—35 minutes, le mélange est additionné d'un excès d' $IK$ , et l'iode libéré de l'iodate est déterminé au thiosulfate. La consommation d'iodate pour l'oxydation de l'hydrazine découle de l'équation



Dans le dosage de la semicarbazide il s'agit de déterminer l'hydrazine qui s'en détache sous l'action des acides. Quant à la technique de ce dosage, elle est la même que dans le dosage de l'hydrazine dans ses sels.

L'auteur se propose d'étudier si l'oxydation par l'iodate en milieu acide et en présence de perchlorate mercurique se laissera appliquer au dosage d'autres dérivés hydraziniques.

#### Bibliographic:

- <sup>1)</sup> E. Rimini, *Gazzetta*, 1899, 29, I, 265; *Atti R. Accad. dei Lincei Roma*, 1906, (5), 15, II., 320; *Chem. Zentr.*, 1906, 77, II., 1662.
- <sup>2)</sup> A. Kurtenacker et H. Kubina, *Z. anal. Chem.*, 1924, 64, 392.
- <sup>3)</sup> W. C. Bray et E. J. Cuy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 46, I., 868.
- <sup>4)</sup> C. F. Hale et H. W. Redfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1912, 33, 352.
- <sup>5)</sup> C. Maselli, *Gazzetta*, 1905, 35, I., 267.
- <sup>6)</sup> *Collection*, 1930, 2, 611.
- <sup>7)</sup> J. M. Kolthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 46, II., 2016.
- <sup>8)</sup> N. A. Sabanajev, *Z. anorg. Chem.*, 1899, 20, 21.
- <sup>9)</sup> E. J. Cuy et W. C. Bray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 46, II., 1789.

## ELECTROCHEMICAL AND SPECTRAL INVESTIGATIONS OF NICKEL CHLORIDE SOLUTIONS — PART II

by M. PAVLÍK.

In part I of these investigations<sup>1)</sup> a polarographic study of current-voltage curves due to electrodeposition of nickel from various solutions of chlorides at the dropping mercury cathode revealed, that nickel ions are hydrated even in the inner sphere of coordination except in very concentrated solutions, where dehydrated complexes  $[NiCl_n]^{(n-2)}$ <sup>2)</sup> appear to be formed. Absorption spectra of these solutions were simultaneously studied in order to find optical indications of the changes which nickel ions undergo in the presence of a great concentration of chlorides, both at ordinary and elevated temperatures. A description and discussion of the optical investigations is given in this part II.

### A study of the absorption spectra.

*Experimental arrangement.* The absorption spectra were photographed by means of an A. Hilger "constant deviation type" spectrometer for visible light between 7000—4000 Å. As the light source served a 500 watt projection-incandescent lamp giving a continuous spectrum.

The photographic plates were "Gevaert, supersensima, antihalo"; they were sensitized for the red light with pinacyanol, which has been found here most suitable. It decreased slightly the sensitivity to green, increased however considerable the sensitivity in the red portion of the spectrum, whilst the violet remained unaffected.

The plates were developed in a freshly prepared glycine developer always under identical conditions; also the time of fixating was kept constant.

First the Hartley-Baly method was used by arranging a set of absorption spectrograms corresponding to a thickness of 1 cm of the solution in a cuvette. Later on continuous photographing of the absorption was introduced,<sup>2)</sup> in which the thickness of the solution was automatically and continuously decreased from 100 to 2 mms

whilst the plate was simultaneously moved. The thickness of the solution changed exponentially with time, whilst the dark slide moved regularly; the resulting isodiaphane of the negative represents the "log E-curve" (extinction curve).

The same solutions were thus examined as prepared for the electrochemical investigations described in Part I. The method of procedure was that described more fully in R. Brdička's<sup>3)</sup> communication, who investigated in a similar manner solutions of cobaltous chloride.

To each spectrogram a reference line spectrum was photographed, consisting of the chief neon and mercury lines. A calibration curve has been constructed in which the distances of the lines have been plotted against the corresponding wave-length; any position on the plate could thus be defined by interpolation.

#### Experimental results.

First simple absorption spectra were obtained with solutions of n.  $NiCl_2$ , the thickness of the layer being 1 cm. These solutions contained, besides nickel chloride, other chlorides or organic substances, to show how the presence of these additions influences the absorption in red and blue.

The absorption spectrum of nickel chloride at the concentration  $c = 1$  n. and thickness of layer  $d = 1$  cm is comparatively simple, showing one band in red and one in blue. The change of the position of extinction has been denoted by  $\Delta\lambda$ , i. e. the shift of the absorption edge expressed in  $\mu\mu$  to longer wave-lengths. Thus +  $\Delta\lambda$  means in red a decrease of absorption, whereas in violet it means increase of the absorption band.

The transparent part extended in the spectrum due to n.  $NiCl_2$  from  $\lambda = 682 \mu\mu$  to  $\lambda = 434 \mu\mu$ , in pure water from 700 to 412  $\mu\mu$ . The position of the edges has been determined as a mean from 20 spectrograms; they cannot be measured with great exactness owing to the gradual extinction, especially in the blue.

Some examples of these determinations are given in the following figures:

n. $NiCl_2$ , conc. of $CaCl_2$		$\Delta\lambda$
	in red	in blue
1·6 m.	— 3 $\mu\mu$	+ 1 $\mu\mu$
3·2	— 4	+ 3
4·8	— 8	+ 8
6·4	— 10	+ 15
7·7	— 9	+ 22

The spectrogram Fig. 1. shows the changes here denoted.

n. $NiCl_2$ conc. of $LiCl$	in red	$\Delta\lambda$	in blue
1·6 m.	— 1 $\mu\mu$	+	1 $\mu\mu$
3·2	— 2	+	2
4·8	— 3	+	6
6·4	— 4	+	12
7·7	— 5	+	19

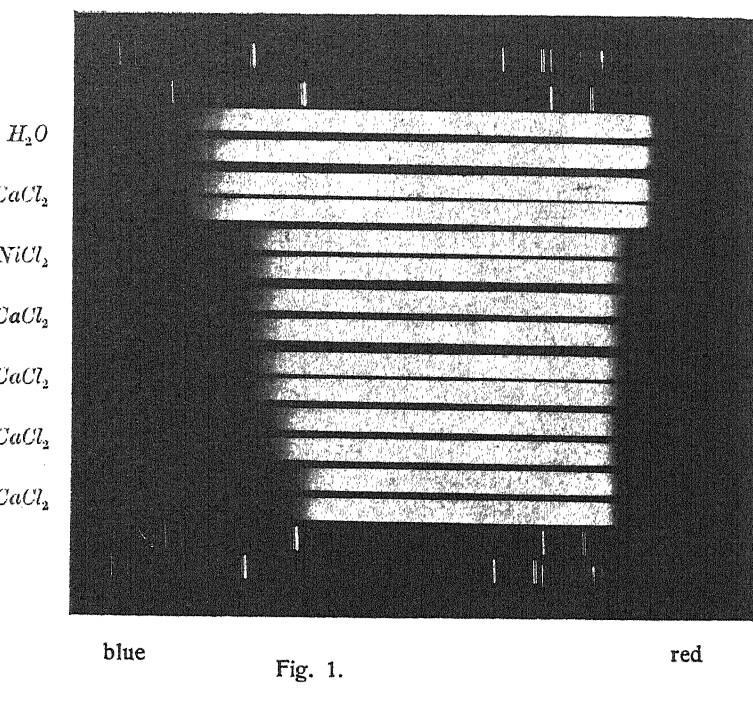


Fig. 1.

n. $NiCl_2$ , conc. of $HCl$	in red	$\Delta\lambda$	in blue
1·6 m.	— 1 $\mu\mu$	+	2 $\mu\mu$
3·2	— 5	+	5
4·8	— 7	+	10
6·4	— 7	+	24

n. $NiCl_2$ , conc. of glycerin	in red	$\Delta\lambda$	in blue
3·2 m.	— 6 $\mu\mu$	+	1 $\mu\mu$
4·8	— 12	+	3
6·4	— 18	+	4

n. $NiCl_2$ , conc. of ethylalcohol		$\Delta\lambda$
	in red	in blue
3·2 m.	— 3 $\mu\mu$	+ 2 $\mu\mu$
4·8	— 4	+ 3
6·4	— 6	+ 7

Additions of methylalcohol produce a still smaller effect.

We observe that chlorides affect much more the extinction in blue than in red (Fig. 1) whilst with glycerin the reverse is the case.

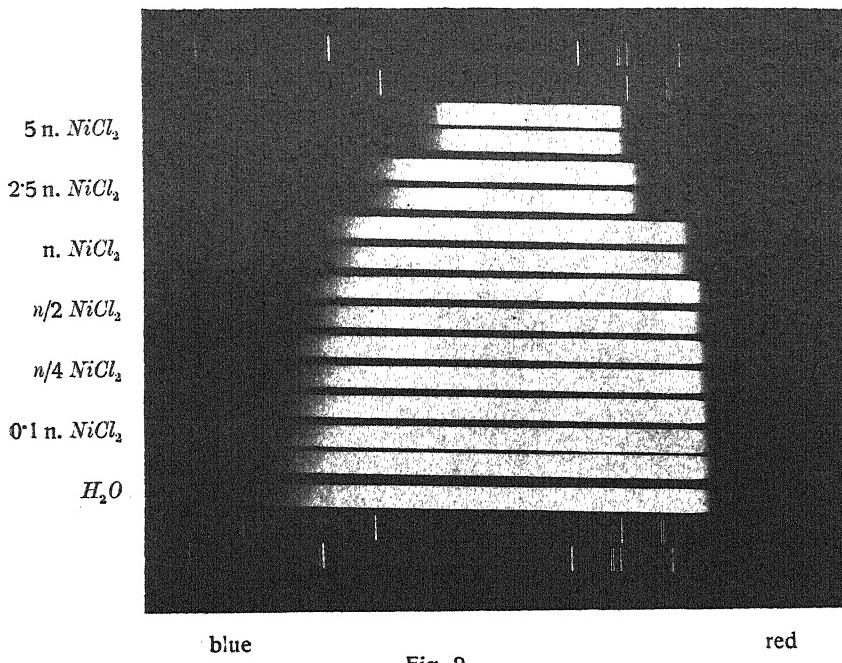


Fig. 2.

Spectrograms of pure solutions of nickel chloride ( $1\text{ cm}$  layer) show from concentration 1 n. to 4 n.  $NiCl_2$  considerable shifts of the extinction in red, but small differences in blue. In concentrations above 4 n.  $NiCl_2$  the shifts in blue increase similarly as in the presence of great concentrations of chlorides. When diluting the n.  $NiCl_2$  solution, the absorption first decreases practically equally in red as in blue; in solutions less concentrated than 0·1 n. the absorption in red is much smaller. (See Fig. 2.)

*Influence of temperature* on the absorption was again first studied in a layer  $1\text{ cm}$  thick.

Pure solutions of nickel chloride showed the following transparency: 5 n.  $NiCl_2$  at  $24^\circ C$   $590-467 \mu\mu$ , at  $68^\circ C$   $590-480 \mu\mu$ , 2·5 n.  $NiCl_2$  at  $609-467 \mu\mu$ , at  $68^\circ C$   $612-462 \mu\mu$ ; n.  $NiCl_2$  at  $24^\circ C$   $663-440 \mu\mu$ , at  $68^\circ C$   $663-446 \mu\mu$ ; 0·1 n.  $NiCl_2$  practically unchanged. The increase of absorption occurs thus prevailingly in blue. Mixtures of nickel chloride with other chlorides and organic substances gave the following results: n.  $NiCl_2$ , 6·6 m.  $CaCl_2$  at  $25^\circ C$   $668-456 \mu\mu$ , at  $70^\circ C$   $668-468 \mu\mu$ ; n.  $NiCl_2$ , 6·4 n.  $LiCl$  at  $25^\circ C$   $668-454 \mu\mu$ ,  $70^\circ C$   $668-465 \mu\mu$ ; n.  $NiCl_2$ , 6·4 n.  $HCl$  at  $25^\circ C$   $667-460 \mu\mu$ ,  $74^\circ C$   $664-472 \mu\mu$ ; n.  $NiCl_2$ , 6·4 m. glycerin at  $24^\circ C$   $664-448 \mu\mu$ , at  $70^\circ C$   $664-456 \mu\mu$ ; n.  $NiCl_2$ , 6·4 m. ethylalcohol at  $24^\circ C$   $674-447 \mu\mu$ , at  $65^\circ C$   $668-455 \mu\mu$ ; n.  $NiCl_2$ , 6·4 m. methylalcohol at  $24^\circ C$   $675-442 \mu\mu$ , at  $68^\circ C$   $666-447 \mu\mu$ .

Thus the elevation of temperature affects the absorption mostly in blue.

#### *The study of continuous absorption spectra:*

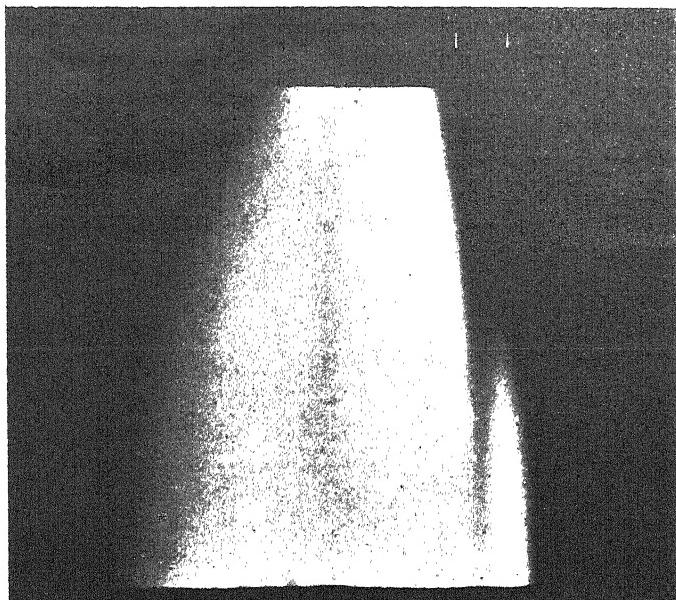
Many more spectrograms were obtained with the automatic absorptiometer, by means of which continuous extinction curves were recorded photographically due to layers 100—2 mms in thickness. The constant intensity of illumination used allowed to follow on the spectrogram three distinct transparent parts. In red there appears a transparent band which is separated by a narrow absorption band from the green transparent band, which will be denoted as the "middle transparent band"; next to this middle part a transparent band in blue is adjoined. Since we measure the width of these bands within the limits of their extinction, we shall use the denomination "transparent bands". (E. g. Fig. 5.)

The following results have been obtained in each case as a mean from at least two plates:

1. n.  $NiCl_2$ : total spectrum due to 100 mms of thickness  $600-488 \mu\mu$ , 2 mms thickness  $698-444 \mu\mu$ .

The "red transparent band" at  $650 \mu\mu$ , its extinction appearing at  $d = 20$  mms of thickness, thus  $k = c.d = 20$ . It will be shown later on that this transparency depends much on the concentration of nickel chloride, but the wave-length of the head of this band remains constant.

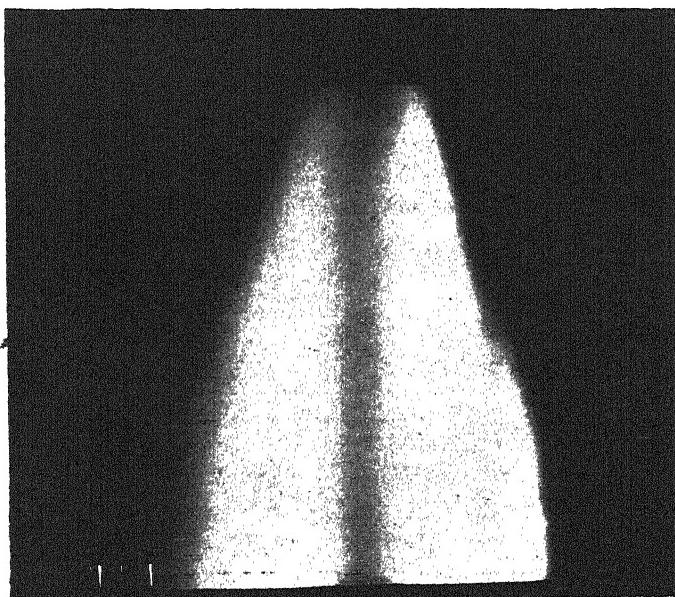
This transparent portion is separated from the "middle transparent band" by a thin absorption band at  $630 \mu\mu$ , which seems to be due to small sensitivity of the plate in this part. The "middle transparent band" is placed at  $600 \mu\mu$ . This is separated from the "blue transparent



blue

Fig. 3.

red

n.  $NiCl_2$  in  $H_2O$  at  $23^\circ C$ 

blue

Fig. 4.

red

n.  $NiCl_2$  in  $H_2O$  at  $85^\circ C$

band" again by a thin absorption band in green at 564—535  $\mu\mu$ , which also is due to insensitivity of the plate, since its width does not change with concentration. (E. g. Fig. 4.)

Elevation of temperature (to 70—80° C) produces in this absorption spectrum of n.  $NiCl_2$  the following changes: the extinction at 600  $\mu\mu$ ,  $k = 100$ , remains practically constant, whilst in blue the absorption extends from 488 to 505  $\mu\mu$  (in hot). The "red transparent band" at 650  $\mu\mu$ , the extinction of which at  $k = 20$  in cold is widened to  $k = 25$  in hot.

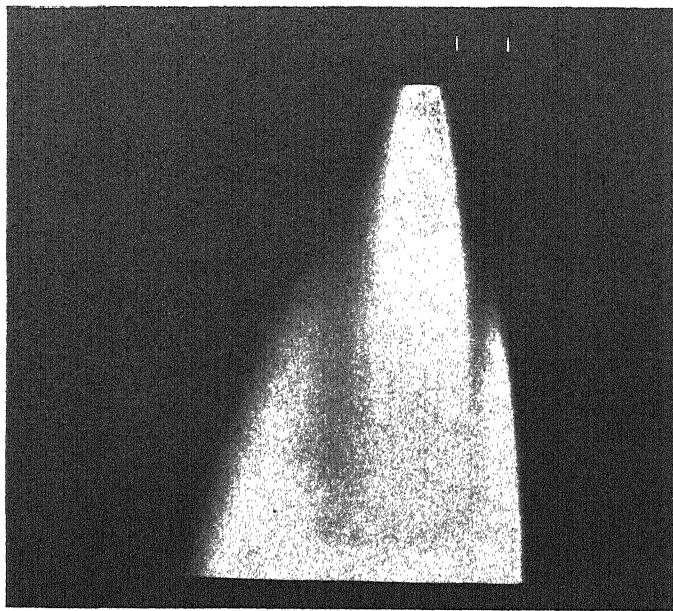


Fig. 5.  
n.  $NiCl_2$ , 15 n.  $CaCl_2$ , at 23° C

2. Mixture n.  $NiCl_2$ ,  $CaCl_2$ : The solution n.  $NiCl_2$ , 15 n.  $CaCl_2$  shows beginning transparency at  $\lambda = 605 \mu\mu$  and  $k = 100$ ; the "red transparent band" lies, like in water, at  $\lambda = 650 \mu\mu$ , its extinction occurs, however, already at  $k = 25$ , which shows a similar diminution of absorption to that effected by elevation of temperature. The "middle transparent band" remains unchanged as in the pure n.  $NiCl_2$  solution.

Much changed by the presence of calcium chloride is the "transparent band in blue". Its position is practically unchanged, but the

extinction appears at the smaller values of  $k$  the greater the concentration of calcium chloride. Thus the addition of this chloride increases the absorption in blue.

Similarly prepared absorption spectrograms of solutions of n.  $NiCl_2$  with 6·4 m. and 7·5 m.  $CaCl_2$  shows following differences: (the bands appear sharper in presence of the more concentrated chloride, which is also effected by elevation of temperature).

Extinction, at $k = 100$ ,	6·4 m. $CaCl_2$ , $\lambda = 535 \mu\mu$
» $k = 100$ ,	7·5 m. $CaCl_2$ , $\lambda = 553 \mu\mu$
» $k = 100$ , (80° C) 6·4 m. $CaCl_2$ , $\lambda = 570 \mu\mu$ .	

The extinction of the head of "blue transparent band" appears in the presence of 6·4 m.  $CaCl_2$  at  $k = 51$ , with 7·5 m.  $CaCl_2$  at  $k = 27$ , with 6·4 m.  $CaCl_2$  at 80° C when  $k = 21$ .

3. mixtures of n.  $NiCl_2$  and lithium chloride show similar but smaller absorptions than in the presence of calcium chloride.

The extinction of the "red transparent band" occurs at  $k = 20$ , that of the "blue transparent band" at  $k = 57$ , the absorption in the blue part again increases with increasing concentration of the chloride and with rise of temperature. The absorption in red, on the other hand, decreases with increasing concentration or temperature.

4. mixtures of n.  $NiCl_2$  and hydrochloric acid show the same changes in absorption as observed in the presence of calcium or lithium chlorides. The absorption in blue increases with increasing concentration and temperature whilst that in red decreases.

5. mixtures of n.  $NiCl_2$  and 6·4 m. glycerin. The spectrum extends, at  $k = 100$ , from 594 to 501  $\mu\mu$ ; there is, thus, a somewhat enlarged absorption in red. At  $k = 50$  the extinction due to the glycerin solution appears, compared with those of the above given chlorides, at:  $\lambda = 603 \mu\mu$  (with glycerin), 620  $\mu\mu$  (6·4 n.  $LiC_2$ ), 625  $\mu\mu$  (6·4 n.  $CaCl_2$ ).

The blue transparent band reaches to 501  $\mu\mu$ ; there is thus a smaller absorption in blue than in the previous cases, the difference in wave-length being 34  $\mu\mu$  against the corresponding solutions of calcium chloride and 18  $\mu\mu$  against those of lithium. The absorption in blue diminishes rapidly from  $k = 50$  downwards.

The elevation of temperature increases, as in the previous solutions, the absorption in blue and decreases the absorption in red, i. e. shifts the transparent band to longer wave-lengths.

6. mixtures of n.  $NiCl_2$  and 6·4 m. ethyl and methyl alcohol give absorptions similar to that of nickel chloride in water. The transpa-

rency in red, however, proceeds more rapidly with decreasing  $k$ . The bands become sharper at elevated temperatures; the absorption in blue changes here but little. (See Fig. 6.)

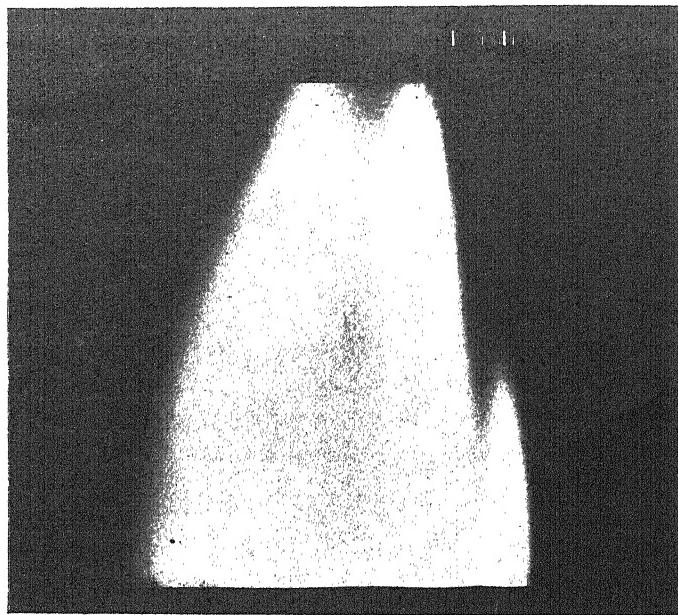


Fig. 6.  
n.  $NiCl_2$ , 6·4 m.  $CH_3OH$ , at  $23^\circ C$

#### 7. Nickel chloride of various concentrations in water.

Diminution of concentration of nickel chloride in water causes a decrease of the absorption in red. When the concentration,  $c = 0\cdot 5$  n. the spectrum extends at  $k = 50$  (i. e.  $d = 100$  mms) from 625 to 480  $\mu\mu$ . At the same thickness of layer ( $d = 100$ ) in n.  $NiCl_2$  the width is 602—484  $\mu\mu$ . At the same  $k$  in n.  $NiCl_2$  (i. e.  $d = 50$ ) the width is 610—470  $\mu\mu$ .

On the whole the absorption changes more in red than in blue when the layer,  $d$ , is diminished.

Temperature produces a smaller effect than in n.  $NiCl_2$ ; the absorption in red is almost unchanged, in blue increases by 6  $\mu\mu$ , at  $k = 50$ .

In the absorption spectrum of 0·1 n.  $NiCl_2$  no marked changes take place; at  $k = 10$  ( $d = 100$ ) the width is 700—455  $\mu\mu$ . Temperature has no marked influence.

In 2·5 n.  $NiCl_2$  the spectrum extends at  $k = 250$  ( $d = 100$ ) between 545 and 513  $\mu\mu$ . At this concentration total extinction in red occurs, only in blue there is the "transparent band" 32  $\mu\mu$  wide. The "red transparent band" becomes visible at  $k = 15$  ( $d = 6$  mms), at the same place as in other solutions, viz. 650  $\mu\mu$ . The "middle transparent band" appears when  $k = 160$  at 590  $\mu\mu$ . With increasing temperature the absorption in red somewhat ceases whilst that in blue distinctly increases.

In a 5 n.  $NiCl_2$  solution there is at  $d = 100$  ( $k = 500$ ) entire extinction of the whole spectrum excepting a small transparent band at 524  $\mu\mu$ . At  $k = 250$  this bands extends from 545 to 513  $\mu\mu$ . This is identical with the band in 2·5 n.  $NiCl_2$  in which at  $k = 250$  its width is 545–514  $\mu\mu$ . When  $k = 225$  ( $d$  45 mms) the "middle transparent band" appears at 590  $\mu\mu$ . The "red transparent band" becomes apparent when  $k = 15$ , at 650  $\mu\mu$ , again under identical conditions as in 2·5 n.  $NiCl_2$ . In red the absorption is strictly proportional to the concentration of nickel chloride; in blue the absorption is greater than would correspond to the same value of  $k$  in n.  $NiCl_2$ .

### Theoretical discussion.

The whole experience from this study of absorption spectra may be summarized as follows:

The chief changes due to addition of chlorides, organic substances or rise in temperature occur in the blue part of the spectrum, where these agents increase absorption; on the other hand at the same time a (small) decrease of absorption is observable in the red part. Thus the whole absorption spectrum seems to be shifted to longer wave-lengths as the result of large additions of chlorides or dehydrating organic agents, besides rise in temperature. This suggests that the particles which absorb light become, by the action of the above named agents, less firmly bound, i. e. that their electrons become more free and more easily removable from their normal positions. Most marked effect in this respect produce chloride ions in concentrations above 4 n. especially in the presence of dehydrating ions, like  $Ca^+$ ,  $Li$ ,  $H^+$ . The mass action effect must result in a substitution of water molecules in the coordination spheres round nickel ions by chloride ions, i. e. in the formation of complexes  $[NiCl_n]^{(n-2)}$ . In such complexes indeed the electrically little deformable water molecules are substituted by the considerably more deformable chloride ions, which consequently are capable of being more easily dis-

turbed, and therefore of absorbing light of longer wave-lengths than the less deformable electronic structure of water.<sup>4)</sup>

The same conclusion has been arrived at in the first part of these investigations, where reversible deposition of nickel ions has been found to take place just from the same solutions which exhibit the abnormally large absorption in blue.

The action of organic dehydrating agents is less pronounced as far as changes in absorption spectra or deposition potentials are concerned: it might be understood by a loosening of water molecules coordinated to nickel ions in the outer sphere and a consequently somewhat longer wave-length absorption.

The effect of mere rise in temperature is equally to loosen the structure of the outer sphere of coordination, to favour the formation of chloride complexes and thus to produce a slight shift towards longer wave-lengths.

It is important to emphasize that the abnormal increase of absorption in the blue part of the spectrum appears in the same solutions, in which the polarographic current-voltage curves show a reversible and easy electrodeposition at the dropping mercury kathode. Thus in these solutions the nickel ions appear considerably more unsaturated and active both from the electrochemical as from the optically electronic point of view.

The author wishes to express his thanks to Professor J. Heyrovský, at whose suggestion he worked out the investigations described in this communication and in its first part.

*Received Nov. 22nd, 1930.*

*The Physico-chemical Institute,  
Charles' University, Prague.*

### *Summary.*

Absorption spectra, both simple and continuous, with layer varying from 100 to 2 mms of nickel chloride solutions in water and in presence of calcium chloride, lithium chloride and hydrochloric acid, further glycerin and ethyl and methyl alcohol, were investigated. The temperature was varied from 23° to 80° C.

It has been found that large additions of inorganic chlorides (above 4 n.) cause a considerable increase of absorption in the blue part of the spectrum and a small decrease in the red part, i. e. a shift of the "transparent band" towards longer wave-lengths.

Additions of the organic dehydrating agents or rise in temperature cause a small effect in the same sense.

The abnormal increase of absorption in the blue part occurs in the same solutions in which polarographic current-voltage curves (see part I.) show a reversible electrodeposition at the dropping mercury cathode.

An explanation is put forward that a formation of complexes  $[NiCl_n]^{(n-2)}$  is responsible for both the optical and electrochemical phenomena.

#### Literature.

- <sup>1)</sup> M. Pavlík: *Collection 3*, 223 (1931).
  - <sup>2)</sup> R. Brdička and M. Pavlík: *ibid. 2*, 120 (1930).
  - <sup>3)</sup> R. Brdička: *ibid. 2*, 545 (1930).
  - <sup>4)</sup> K. Fajans: *Naturwiss. 165* (1923), *Z. Physik 23*, 1 (1924).
-

# POLAROGRAPHIC STUDIES WITH THE DROPPING MERCURY KATHODE — PART XIX — THE EFFECT OF SOME ORGANIC DYES ON THE MAXIMA OF CURRENT DUE TO ELECTRO-REDUCTION OF OXYGEN

by B. RAYMAN.

## Introduction.

The current-voltage curves due to electro-reduction of oxygen at the dropping mercury kathode exhibit prominent maxima<sup>1)</sup> in dilute solutions of electrolytes, which are not adsorptive, i. e. surface active. When traces of adsorbable matter are present<sup>2)</sup> or when the concentration of the inactive electrolyte is increased<sup>3)</sup> (above decinormal) the maximum on the curve becomes considerably depressed and, finally, disappears entirely. The suppressive effect of various ions and molecules has been thoroughly studied, as far as inorganic compounds are concerned by E. Varasova<sup>4)</sup> and in the case of fatty acids and their salts by J. Rasch<sup>5)</sup>.

Other experience has equally shown that traces of adsorptive matter in solution greatly suppress maxima due to oxygen, notably soaps<sup>6)</sup>, crude petroleum oil and naphtha<sup>7)</sup>, and liquors of living matter.<sup>8)</sup>

In this work substances adsorptive "par excellence", viz. organic dyes, were employed to suppress the maximum of current in order to investigate their adsorptive power. Before the description of experimental details of this work the theory of maxima will be given as explained by adsorption.

*The theory of adsorption maxima:* Most of the substances, dissolved in the electrolyte solution, are adsorbed at electrode interfaces through the action of surface capillary forces. Thus oxygen molecules are imagined to accumulate round the freshly formed mercury surface of each drop at the kathode just as the drop is formed. If in electrolysis with the dropping mercury kathode such a polarizing E. M. F. ( $E$ ) is applied that the kathodic potential oversteps the reduction potential of oxygen, the oxygen molecules, adsorbed at the kathode interface,

are reduced and a current equivalent to this reduction passes through the solution. If the polarizing E. M. F. be increased, the current can increase as long as the rate of adsorption of oxygen molecules to the kathode interface is greater than the rate of their reduction. Under such conditions the kathode interface always contains a surplus of molecules adsorbed to its surface and the current can increase according to Ohm's law,  $i = \frac{E}{r}$ . As soon, however, as the polarizing E. M. F. is increased to such a value, that the rate of reduction of oxygen molecules is equal to the rate of their adsorption, no more excess molecules are accumulating at the surface and, consequently, no depolarizer is present there. At this instant the kathode is polarizable and its potential increases suddenly to more negative values; the current therefore falls, being at this stage given by  $i = \frac{E - P}{r}$ , where  $E$  is the applied E. M. F. and  $P$  the back E. M. F. of polarization.

This happens when the number of oxygen molecules reduced per unit area in unit time just equals the number of oxygen molecules adsorbed to unit area per unit time i. e. when the current density equals the velocity of adsorption. The question still unsettled is, what kind of polarization,  $P$ , keeps up the considerably negative kathode potential, which produces the increased back E. M. F. after the maximum has fallen to the constant diffusion current.

Polarization at this stage might be a sort of "concentration polarization", since according to the above given explanation the kathode at the maximum of current is surrounded by adsorbed reducible molecules which, if the applied E. M. F. be further increased, are all reduced as soon as they reach the kathode; at the diffusion current there are, thus, no oxygen molecules present in thermodynamic equilibrium with their product of electroreduction, which condition renders the kathode potential of the polarized electrode considerably negative. This kind of "concentration polarization" would, however, only explain, why the current after maximum does not increase when the applied E. M. F. is further increased remaining constant as in the case of a diffusion or saturation current. We have now to account for the sudden fall of current at the maximum which appears in all dilute solutions of even the most simple inorganic electrolytes (see e. g. Fig. 1. curve 1). The part  $a$  of the current-voltage curve is described as being due to the reduction of oxygen molecules which are adsorbed at the kathode and is accordingly denoted as an "adsorption

current"; the part *d* of the curve is identical with the ordinary "saturation" or "diffusion current" (curve 2.) observed when some surface active matter is present in solution or a great amount of electrolyte. At the transition between the two kinds of current, the cause of adsorption, i. e. the interfacial adsorption potential, does not vanish, since numerous instances were obtained with 2, 3 or 4 maxima<sup>8)</sup> on one current-voltage curve, showing that the removal of one

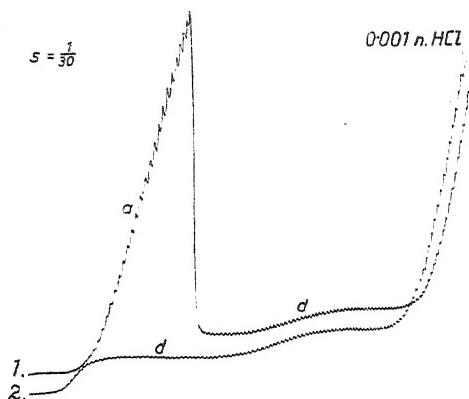


Fig. 1.

adsorption current does not remove other adsorption currents. It is, thus, natural to expect, that if one reducible substance ceases to adsorb at the interface because it is exhausted as soon as it arrives, another is there adsorbed instead. As soon as the new substance accumulates round the kathode, the reducible one has to diffuse through the adsorbed film and can, thus, accede with a much shower rate of diffusion against the great rate of adsorption.

Thus in the portion *a* of the current-voltage curve the layer adsorbed at the interface consists of oxygen molecules, whilst in the portion *d* there are other nonreducible particles adsorbed, through which oxygen molecules must diffuse too in order to reach the surface of the kathode. Of what the new adsorbed film, which is formed at the maximum, consists must be left for future work to elucidate; here it will suffice to suppose that it consists of kations of the electrolyte. Naturally, if a nonreducible substance more adsorptive than oxygen is present in the electrolyzed solution, its molecules adsorb to the kathode interface pushing out oxygen molecules from the interfacial layer. The transition from the "adsorption" current to the "diffusion" one occurs then sooner and the maximum is suppressed

according to the rate with which the new adsorbable substance adsorbs to the interface.

Thus from the degree of suppression of maximum the adsorbability of surface-active substances may be followed and characterized. In this respect a convenient method has been introduced<sup>5)</sup> of adding successively small amounts of the adsorbable substance to a solution, in which a prominent maximum is shown, until the maximum is suppressed to one half of its original height. The dilution of the adsorbable substance, at which this half-suppression appears, is regarded as a number characterizing quantitatively the adsorbability of the substance.

Dilutions in which total suppression of maximum is reached have previously been suggested as characterizing<sup>2)</sup> adsorbability; however, since it has been found that when additions increase in arithmetic proportion the height of maximum decreases in geometrical proportion (e. g. Fig. 7), the half-suppression constant seems more justified.

### Experimental.

The apparatus comprised the usual polarographic outfit with an electrically driven polarograph,\* type VI.

The Hartmann-Braun moving-coil mirror galvanometer had the sensitivity  $5 \cdot 10^{-9}$  amp. per mm, half-period of swing 2 secs. Its critical damping was carefully established to make the swing aperiodic.

The solutions under investigation were kept in small beakers open to the air. They contained millinormal or even more diluted solutions of potassium chloride, hydrochloric acid or potassium hydroxide, to which solutions of dye-stuffs were added, prepared in the same electrolyte solution as used in the electrolyzing beaker.

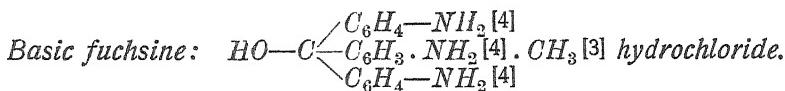
The organic dyes were either bought from Merck or Kahlbaum, or kindly lent by Dr. F. Balaš from the Institute of organic chemistry Charles' University, and by Dr. R. Lukeš from the Institute of organic chemistry, Faculty of Chemico-technological Engineering. The following substances were examined: fuchsine basic and acid, phenol phthalein, methylene blue, alizarin red, methyl green, methyl orange, aurantia, pyronin, helianthin, tropaeolin, orange II, erythrosin, "biebrich scarlet".

Since only the size of the maximum had to be determined, the curve was interrupted as soon as the diffusion current was reached

---

\* ) Constructed by Dr. V. J. Nejedly, Prague-Vokovice Husova tr. 76.

and several curves were placed on the same polarogram. Of these in this research 220 were obtained with some 2,150 curves.



This dye was typical in its suppressive action on the maximum of oxygen, as a similar course of curves was obtained from the majority of dyes. Polarogram Fig. 2. shows one of the results obtained. Here

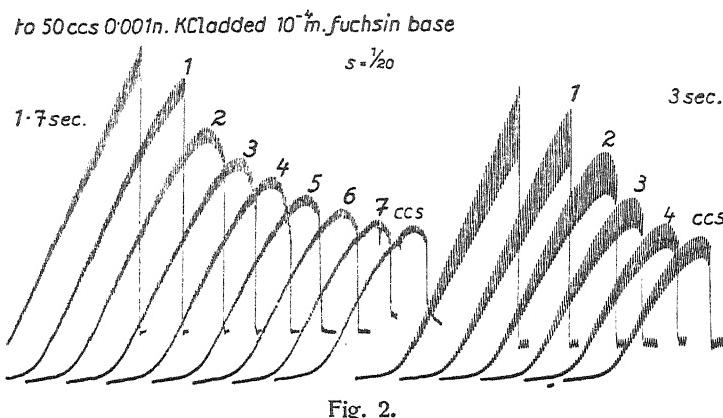


Fig. 2.

to 50 ccs of  $10^{-3}$  n.  $KCl$  a  $10^{-4}$  molar solution of fuchsine base, dissolved in  $10^{-3}$  n.  $KCl$ , was added by ccs, until the maximum was suppressed more than to the half (the height being calculated from the diffusion current). It was soon observed that the amount of dye required for half suppression is dependent from the rate of dropping of mercury. The drop-time was, therefore, varied from 1 sec to 6 secs. A quickly dropping cathode is less sensitive to additions of adsorbable matter than a slowly dropping one.<sup>4)</sup> E. g., according to the figure, when the drop-time of the cathode short-circuited with anode (i. e. zero applied voltage) was  $1\frac{2}{3}$  sec, ca. 5 ccs of the fuchsine solution sufficed for half suppression, whereas when the capillary dropped every 3 secs, the amount required to effect the same degree of suppression was between 3 and 4 ccs. The exact figures gave the results that with the drop-time  $1\frac{2}{3}$  sec the concentration of fuchsine depressing to half is  $0.9 \times 10^{-5}$  m., whilst with the drop-time 3 secs it is  $0.66 \times 10^{-5}$  m. The latter drop-time has been regarded as most convenient and has been applied in most cases to allow comparison under the same conditions.

Similar experiments were also made in the electrolyte concentration  $3 \times 10^{-3}$  n. *KCl* and  $3 \times 10^{-4}$  n. *KCl*. The amount necessary for a half suppression was the smaller the smaller was the concentration of the electrolyte. The standard condition for comparison was, however, selected  $10^{-3}$  n. *KCl* and 3 secs drop-time.

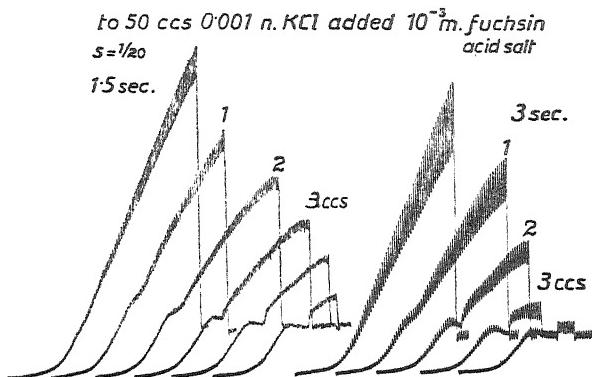


Fig. 3.

*Acidic fuchsine.* By this substance (Säurefuchsin, Fuchsin S.) is not denoted the free sulphonic acid, but its sodium salt,  $C_{20}H_{17}N_8(SO_2 \cdot ONa)_2$ , which is considerably more soluble in water than fuchsine base. Polarogram Fig. 3. gives an example of the procedure of suppression

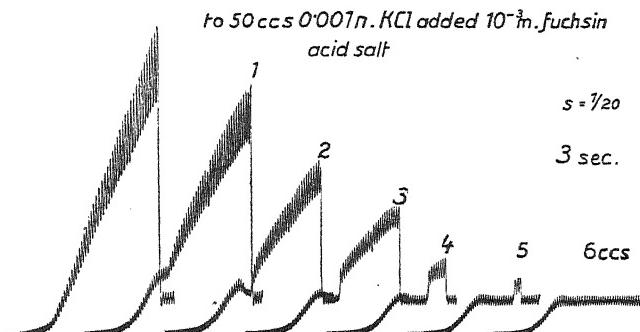


Fig. 4.

in solutions in which both the added fuchsine and the electrolyte are millimolar. (Oxygen dissolved in dilute aqueous solutions under the normal pressure of air, at room temperature, is always millinormal, i. e. one liter contains 8 milligrams of oxygen.) The curves differ

from those obtained in the presence of basic fuchsine by exhibiting a discontinuity on the ascending part of the current-voltage curve, which becomes the more marked the more dye is added, or the slower is the dropping. The kathodic potential at which the new discontinuity occurs is about  $-0.35$  v. from the potential of the normal calomel electrode. The second discontinuity, i. e. the sudden fall of maximum takes place at a potential ca.  $0.4$  to  $0.57$  v.

Each curve showing the first discontinuity is perfectly reproducible; the phenomenon appeared regularly, with any sample of acidic fuchsine used. It appears less distinctly in  $3 \times 10^{-3}$  n.  $KCl$  and almost disappears in  $3 \times 10^{-4}$  n.  $KCl$ . Polarogram Fig. 4. shows the entire suppression of the two discontinuities under usual conditions (drop-time 3 secs,  $10^{-3}$  n.  $KCl$ ). It might be reminded here that current-voltage curves very similar to these have been obtained in dilute solutions of electrolytes containing instead of the dye mercuric cyanide<sup>9)</sup> or some anions like  $J'$ ,  $CN^-$ <sup>4)</sup> or those of soap-solutions.<sup>6)</sup>

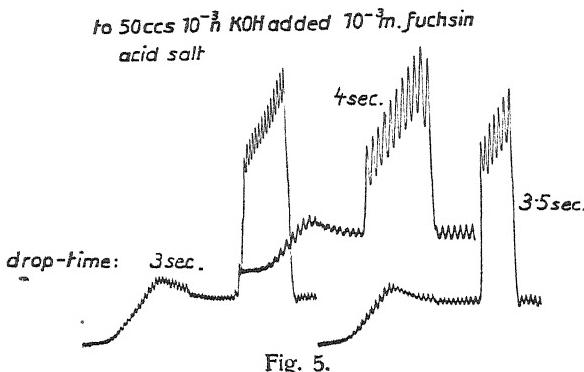
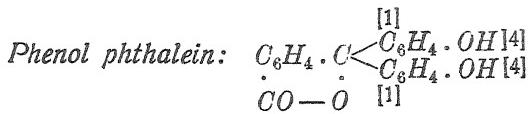


Fig. 5.

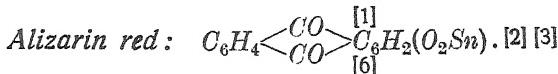
Still more prominent become the two discontinuities when acidic fuchsine is added to  $10^{-3}$  n.  $KOH$ . (A considerable part of the hydroxide is in the open beaker, of course, converted into carbonate; yet this seems not important, as the results remain well reproducible.) Curves in Fig. 5. show how peculiarly the adsorption current of oxygen varies with the applied voltage and how the drop-time influences this phenomenon.

A series of measurements was also made using dilute solutions of hydrochloric acid, yet no discontinuity except that due to the fall of current at the maximum has been observed. When acidifying the alkaline solution, in which the first discontinuity occurs, the discontinuity gradually disappears and is entirely removed in acidic medium.

The theoretical significance of this new discontinuity will be discussed below.



was dissolved in water and its saturated solution added to solutions of dilute electrolytes. Here again in neutral and alkaline solutions ( $10^{-3}$  n.  $KCl$ ,  $10^{-3}$  n.  $KOH$ ) the new discontinuity appeared under similar conditions as that of the acidic fuchsins.



Current-voltage curves obtained with the addition of this dye showed a bend near the maximum, which occurred also on curves obtained in solutions with helianthin added to  $10^{-3}$  n.  $NaOH$  (comp. Fig. 6). The position of this bend is characteristic, as it occurs very close to the cathodic potential of  $-0.56$  v. This cathodic potential is calculated in the following way: The bend is placed at the voltage  $0.800$  v. in  $10^{-3}$  n.  $KCl$ ; in this solution the anode potential equals to that of a calomel electrode filled with  $10^{-3}$  n.  $KCl$ , i. e.  $+0.180$  v.; the cathodic potential plus the drop of potential across the solution amount thus to  $-0.620$  v.; the drop of potential is  $i \times r$ , where  $i = 0.4 \times 10^{-6} \times 7$  and  $r = 16.000\ ohm$ ; thus  $i \cdot r = 0.048$  v. and the cathodic potential is  $-0.57$  v.

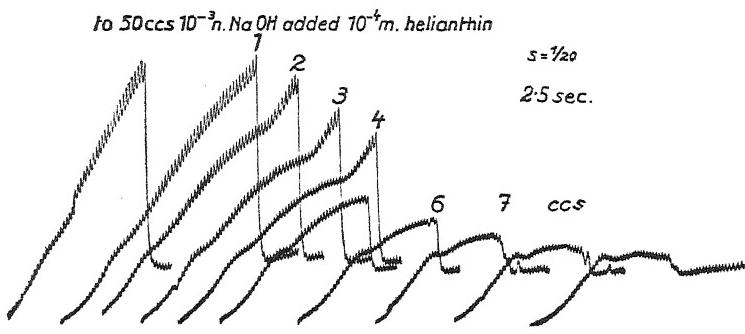


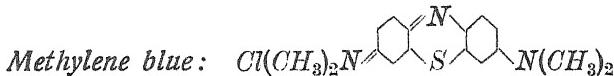
Fig. 6.

When this cathodic potential is overstepped, the curve either turns up more steeply or suddenly falls to the diffusion current.

*Methyl orange:*  $NaO-SO_2-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$

$$Helianthin : HO-SO_2-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

The labile point at — 0·56 v. of cathodic potential is well shown on curves obtained from 10<sup>-3</sup> n. *NaOH* (see Fig. 6).



causes a regular simple depression of the oxygen maximum, without the first discontinuity or the unstable point. It behaves very similarly to basic fuchsine.

Of other dyes were tried:

$$\text{Methyl green: } Cl(CH_3)_3N-\overset{\substack{[1] \\ (CH_3)_2N}}{C_6H_4}-\overset{\substack{[4] \\ C_6H_4}}{>C=\text{C}_6H_4=N(CH_3)_2Cl}$$

*aurantia*, ammonium salt of  $C_6H_2(NO_2)_3-NH-C_6H_2(NO_2)_3$  [2] [4] [6],

$$\text{pyronin : } [(CH_3)_2N-C_6H_3\begin{array}{c} [1] \\ | \\ C_6H_3 \\ | \\ [3] \end{array}\begin{array}{c} [4] \\ | \\ CH \\ O \\ || \\ C_6H_3 \\ | \\ [3] \end{array}\begin{array}{c} [4] \\ | \\ C_6H_3 \\ | \\ [1] \end{array}-N(CH_3)_2]Cl,$$

$$tropaeolin : \quad HSO_3^{[1]} - C_6H_4 - \overset{[4]}{N} = \overset{[1]}{N} - C_6H_3 - (OH)_2^{[2]} [4],$$

$$orange\ II.: \ NaO \cdot SO_2^{[1]} - C_6H_4 - N^{[4]} = N^{[1]} - C_{10}H_6 - OH^{[2]},$$

*erythrosin*:  $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CO}-\text{O}) - \text{C}(\text{CH}_2\text{ONa})_2$

$$\text{Biebrich scarlet: } \text{NaO} \cdot \text{SO}_2 - \overset{[1]}{\text{C}_6\text{H}_4} - \overset{[4]}{\text{N}} = \overset{[1]}{\text{N}} - \overset{[4]}{\underset{\substack{| \\ \text{SO}_2 \cdot \text{ONa} [3]}}{\text{C}_6\text{H}_3}} - \overset{[1]}{\text{N}} = \overset{[2]}{\text{N}} - \overset{[1]}{\text{C}_{10}\text{H}_6} - \overset{[2]}{\text{OH}}$$

All these were investigated in the same manner as the first mentioned dyes, yet did not show any marked changes of curves and de-

pressed the maximum regularly. A slight suppression on the ascending branch of the curves has been observed with erythrosin (see Fig. 7) and "Biebrich scarlet".

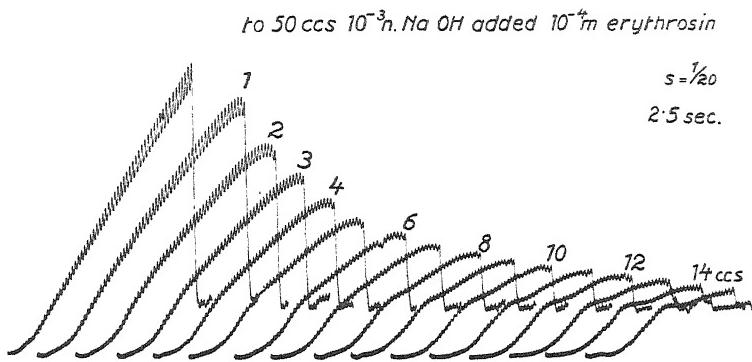


Fig. 7.

Some results of these investigations are computed in the Table, where only those figures are given, which were obtained with a drop-time 3 sec. of the mercury cathode and with  $10^{-3}$  n. *KCl*. The third column gives the reciprocal of concentration, i. e. dilution of the dye, at which it suppresses the maximum to one half. This number is believed to characterize the adsorbability of the dye at the interface mercury-solution.

In the work of J. Rasch<sup>5)</sup> adsorbabilities of organic acids were derived under similar conditions. From his table some results are added for comparison. Soaps have an effect of the same order as more suppressing dyes. (Table p. 324.)

#### Theoretical discussion.

The Table of results shows that organic dyes possess a power of depressing the maximal current about thousand times as large as lower members of fatty acids. This happens, according to the theory given above, because they are strongly adsorbed at the electrode interface, where they push out oxygen from the interfacial layer.

Some dyes, like fuchsine acid salt and phenol-phthalein, cause on the ascending branch of the current-voltage curve a suppression of the current, which develops to a marked discontinuity in the case of fuchsine salt; other dyes, like alizarin red, methyl orange and helianthin, cause a certain instability in the course of the curve around

Table:

Suppressive activities of dyes on the maximum of current due to electro-reduction of oxygen.

Drop-time 3 sec; electrolyte  $10^{-3}$  n.  $KCl$ .

Substance	concentration at which maximum is half suppressed in micromoles ( $10^{-6}$ molar).	dilution
"orange II."	3	$33 \times 10^4$
tropaeolin	3·8	26
methyl green	4	25
methylene blue	5	20
methyl orange	5	20
"Biebrich scarlet"	6	17
fuchsine base	6·6	15
alizarin red	7	14
pyronin	25	4
phenol phthalein	60	1·7
fuchsine acid	220	0·4
J. Rasch figures	n. valeric acid . . . $16 \times 10^{+3}$ n. butyric acid . . . 60 propionic acid . . . 240 formic acid . . . 500	0·0062 $\times 10^4$ » » »

the kathodic potential of — 0·56 v. from the calomel zero. Finally, the rest of substances here investigated suppress the curves in a regular manner, like an excess of inorganic electrolytes or lower fatty acids, yet in a much greater degree.

Let us consider the first discontinuity, which according to Fig. 5, is as marked as the discontinuity observed by E. Varasova in dilute solutions of potassium chloride containing anions  $I^-$  or  $CN^-$  or soap (comp. *Collection 2*, 8 (1930) Fig. 8. and *ibid.* 3, 216 (1931) Fig. 6) and by W. Kemula in 0·01 n.  $Hg(CN)_2$ , 0·1 n.  $KCl$  (*Collection 2*, 502 (1930) Figs. 5., 6. and 7). The explanation given here conforms with those suggested by the above named authors: The highly adsorptive anions of the divalent sulphonic acid adsorb firmly to the positively charged interface, i. e. at kathodic potentials more positive than that of the "absolute" or, rather, "electrocapillary" zero of potential, which occurs at — 0·56 v. from the normal calomel zero.<sup>8)</sup> The access of oxygen molecules to the electrode is now hindered by the adsorbed layer of dye-anions, through which oxygen can

only diffuse. Under these conditions the reduction current will thus be only that of diffusion. However, at more negative kathodic potentials the adsorption of negative particles (dye-anions) is weakened, their rate of adsorption is slackened, so that — at a certain potential — the oxygen molecules will be no more pushed out of the interfacial film, but adsorbed to it. If their rate of adsorption is greater than their rate of reduction as required by Ohm's law, they will accumulate in the interfacial layer, and the current will attain the value which is obtained in absence of adsorbable substances.

This can happen in the neighbourhood of the "absolute zero" potential at potentials corresponding to the positive branch of the electrocapillary parabola.<sup>10)</sup> Indeed, the kathodic potentials at which the discontinuity occurs are near — 0·4 v., the "absolute zero" being — 0·56 v. The substances which show this — a fuchsine acid and phenol phthalein — are indeed acid dyes, forming dye-anions; their adsorbability is, however, according to the Table relatively the least of all dyes, so that it is comprehensible that oxygen, if present in excess, may be preferentially adsorbed even at the positively charged interface.

The peculiar instability of the current, which is shown in the presence of some dyes at the kathodic potential — 0·56 v., may be similarly explained. Dyes, causing this effect, are also capable of yielding anions, as they are acid salts (alizarin red, methyl orange). The Table shows that they are very adsorbable; thus they will be preferentially adsorbed at kathodic potentials corresponding to the positive branch of the electrocapillary parabola. Only at potentials more negative than — 0·56 v. may their desorption be expected. If this happens, the current will rise more steeply at kathodic potentials more negative than — 0·56 v., as has been here indeed observed. At this critical potential the interfacial tension of polarized mercury is maximal, hence the rate of mercury drops formed at this potential is the slowest and therefore the exhaustion of oxygen by electroreduction is most likely to occur. If this happens, the current falls from the maximum to the diffusion current. In such cases one of the two processes indeed occurs.

An acidic salt is also tropaeolin, which — according to the explanation just given — should show disturbances on the curves of the nature described above. However, from the Table we see that this substance is most adsorptive; then it not only will not be desorbed at the "positive" interface, but will cause the fall of maximum even before reaching the kathodic potential — 0·56 v. Polarograms show indeed that this is so: no maximum reaches the potential of — 0·56 v.

The "Biebrich scarlet" gives a slight depression on the ascending branch of the current; this is in accordance with the above explanation since we have to deal here with an acidic dye. The rest of dyes show regular suppression since they are basic.

The adsorptive powers of the dyes as given in the Table, refer, of course, only to adsorbabilities at the mercury-solution interface. Yet — in the author's opinion — they can be extended to characterize the technically important adsorbability of dye stuffs, since the chief factor in adsorption is the structure of the adsorbed substance, how far it is deformable in the interfacial electric field; this is also shown through our experiments.

The author's thanks are due to the *Ministerstvo školství a národní osvěty* (*Board of Education*) for a grant and to Professor J. Heyrovský for the suggestion of this research and his advice.

#### Summary.

The suppressive effect, which organic dyes exert on the current due to the electro-reduction of atmospheric oxygen dissolved in aqueous solutions, has been investigated on current-voltage curves obtained polarographically with the dropping mercury cathode arrangement.

The effect has been explained as being due to preferential adsorption of the dye-stuff, which pushes oxygen out of the electrode interfacial layer.

The molar dilution of the dye-stuff, in which the maximum of current, due to electro-reduction of oxygen in  $10^{-3}$  n.  $KCl$ , is suppressed to its half, is regarded as characterizing the adsorbability of the dye. These numbers are (one mole per n.  $10^4$  litres): tropaeolin  $n = 26$ , methyl green 25, methylene blue 20, methyl orange 20, fuchsine base 15, alizarin red 14, pyronin 4, phenol phthalein 1.7, fuchsine acid salt 0.4; compared to this n. butyric acid is 0.0017 and propionic 0.0004.

The least adsorptive acid dyes suppress the current-voltage curve at cathodic potentials more positive than the "absolute zero" and cause a marked discontinuity there. This phenomenon is explained by adsorption of dye-anions to the positively charged cathodic interface and by overcoming of this adsorption with preferentially adsorbed oxygen molecules in the proximity of "absolute zero".

*Received April 15th, 1931.*

*Institute of Physical Chemistry,  
Charles' University, Prague.*

### Literature.

- <sup>1)</sup> J. Heyrovský: *Čas. čsl. lékárnictva* 7, 242 (1927).
  - <sup>2)</sup> N. V. Emelianova and J. Heyrovský: *Trans. Faraday Soc.* 24, 257 (1928).
  - <sup>3)</sup> P. Herasymenko: *ibid.* 24, 267 (1928).
  - <sup>4)</sup> E. Varasova: *Collection* 2, 8 (1930).
  - <sup>5)</sup> J. Rasch: *ibid.* 1, 560 (1929).
  - <sup>6)</sup> E. Varasova: *ibid.* 3, 216 (1931).
  - <sup>7)</sup> J. Heyrovský and B. Gosman: *Trans. Amer. Electrochem. Soc.* (1931), May No.
  - <sup>8)</sup> J. Heyrovský and M. Dillinger: *Collection* 2, 626 (1930).
  - <sup>9)</sup> W. Kemula: *ibid.* 2, 502 (1930).
  - <sup>10)</sup> J. Heyrovský and R. Šimůnek: *Phil. Mag.* 7, 951 (1929).
-

## SUR LES ACIDES MONOSULFONIQUES DU 1-MÉTHYL-NAPHTALÈNE

par V. VESELÝ et F. ŠTURSA.

(Exécuté avec l'aide de la Masarykova Akademie Práce.)

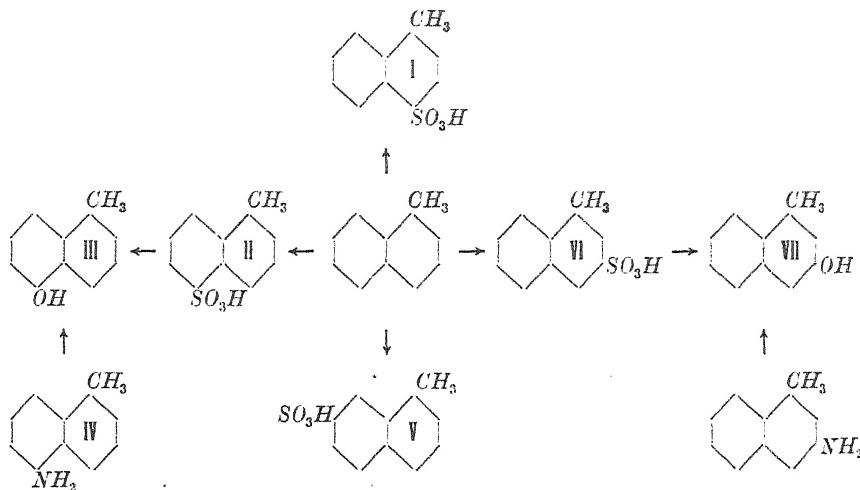
La sulfonation du 1-méthynaphtalène à froid donne lieu surtout à la formation de l'acide 4-sulfonique (I). Cette réaction a été étudiée par R. E. Steiger<sup>1)</sup> et simultanément par K. Elbs et B. Christ.<sup>2)</sup> Les auteurs s'accordent à observer qu'il se forme ici, à côté de l'acide sulfoné en 4, un autre isomère monosulfoné, mais ils n'ont pas réussi à le séparer à l'état pur.

Ayant préparé une quantité considérable d'acide 1-méthynaphthalène-4-sulfonique, qui nous a servi comme point de départ pour l'obtention de quelques nouveaux dérivés nitrés,<sup>3)</sup> le second sulfodérivé isomérique nous est resté en proportion assez grande pour permettre une étude approfondie. C'est par cristallisation répétée de ses sels potassiques que nous sommes parvenus à le débarrasser de son isomère et à le préparer à l'état pur. Son groupe sulfo se trouve en position 5 (II), car, par fusion avec la potasse, on obtient le 1-méthyl-5-naphtol (III) dont le dérivé benzoylé est identique au 1-méthyl-5-benzoylhydroxy-naphtalène préparé à partir du 1-méthyl-5-amino-naphtalène (IV).

Tandis que la sulfonation du 1-méthynaphtalène à froid ne fournit que les isomères 4 et 5 (I et II), donc des dérivés sulfonés en position  $\alpha$ , le groupe sulfo entre en position  $\beta$  si l'on opère à chaud. Ces résultats présentent une parfaite analogie avec la sulfonation du naphtalène non méthylé. En effet, en faisant agir l'acide sulfurique concentré sur le 1-méthynaphtalène, à 165—170°, Dziewoński et Waszkowski avaient obtenu deux isomères monosulfonés dont ils ont réussi à séparer l'acide 7-sulfonique (V). Sans connaître le travail de ces auteurs, nous avons effectué la même réaction à 110—120°, c'est-à-dire à une température plus basse. Nous avons obtenu, nous aussi, deux isomères monosulfonés en position  $\beta$ , parmi lesquels prédominait l'acide 3-sulfonique (VI).

Son sel sodique a fourni, par fusion avec la soude caustique, le 1-méthynaphthalène-3. Celui-ci ne présentait pas de dépression du point de fusion avec le 1-méthynaphthalène préparé à partir du 1-méthyl-3-nitronaphthalène.<sup>5)</sup>

Quant à la position du groupe sulfo dans l'autre isomère, formé en proportion plus faible, nous n'avons pas réussi à la déterminer.



### Partie expérimentale.

#### Acide 1-méthynaphthalène-5-sulfonique (II).

Le 1-méthynaphthalène a été sulfonné d'après Steiger, à froid, au moyen de la chlorhydrine sulfurique. Après la séparation du sel potassique de l'acide 4-sulfonique, qui est peu soluble dans l'eau, les eaux-mères nous ont fourni le sel potassique de l'acide isomère. En soumettant ce dernier sel à une nouvelle cristallisation, nous avons rejeté les cristaux déposés, et nous avons précipité, dans les eaux-mères, par addition d'un volume égal d'acide chlorhydrique concentré, les acides sulfoniques libres. En opérant ainsi, la solution est en même temps débarrassée des sels minéraux ( $K_2SO_4$ ,  $KCl$ ) qui empêchent le dépôt du sel potassique de l'acide 5-sulfonique.

Le mélange des acides sulfonés libres, obtenu de cette manière, est d'abord privé de  $HCl$  dans un dessiccateur à potasse caustique, puis desséché sur  $H_2SO_4$  et  $CaCl_2$ . Pour le dépouiller des dernières traces de sels inorganiques, on le dissous dans l'alcool, on filtre la solution, et on évapore le filtrat presque à siccité. Le résidu est alors dissous dans l'eau et neutralisé à chaud au moyen de  $BaCO_3$ . Après

filtration à chaud, on laisse le filtrat se refroidir jusqu'à 40°, et on essore le sel barytique de l'acide 4-sulfonique déposé. Le résidu qui se trouve dans les eaux-mères est transformé, au moyen de  $K_2CO_3$ , en sel potassique, le  $BaCO_3$  précipité est séparé par filtration et lavé à l'eau chaude, le filtrat est réduit à un petit volume. Il abandonne, après refroidissement, le sel potassique de l'acide 5-sulfonique à l'état pur. L'aspect de ce sel, qui cristallise dans l'eau, n'est point caractéristique.

#### Dosage de soufre:

Substance: 0·1393 gr,  $BaSO_4$  0·1127 gr.

$C_{11}H_9O_3SK$ : Calculé  $S$  12·69%.

Trouvé  $S$  12·96%.

#### Dosage de potassium:

Substance: 0·5014 gr,  $K_2SO_4$  0·3310 gr.

$C_{11}H_9O_3SK$ : Calculé  $K$  15·00%.

Trouvé  $K$  14·79%.

L'acide 1-méthynaphtalène-5-sulfonique desséché à 100° fond à 115°. Il se présente en lamelles irrégulières, incolores, brillantes.

#### 1-Méthyl-naphtol-5 (III).

1 p. de sel potassique en poudre a été introduite, par petites portions, dans 5 p. de potasse fondu à 200°. Après l'addition de la totalité du sel, la température est élevée à 260°, où elle est maintenue pendant 10 minutes. La masse fondu est refroidie, dissoute dans l'eau, puis acidifiée par l'acide chlorhydrique. Le naphtol formé est purifié par distillation à la vapeur d'eau. Cristallisé dans la benzine de pétrole (bouillant à 95°), avec décoloration à la carboraffine, il se présente en aiguilles incolores, fondant à 97—98°. Le corps ne donne pas d'abaissement du point de fusion avec le 1-méthyl-naphtol-5 préparé à partir du 1-méthyl-5-amino-naphtalène (IV).

#### 1-Méthyl-5-benzoylhydroxy-naphtalène.

Préparé à partir du naphtol précédent, il cristallise dans l'alcool en lamelles allongées, aplatis, et fusibles à 77—78°. Mélangé au dérivé benzoylé du 1-méthyl-naphtol-5, provenant de la 1-méthyl-naphtylamine-5, il fond à la même température.

#### 1-Méthynaphtalène-5-sulfamide.

Le sulfochlorure, préparé par l'action de  $PCl_5$  sur le sel potassique de l'acide 5-sulfonique, est liquide. Chauffé pendant une demi-heure

avec de l'ammoniaque, il fournit la sulfamide. Cristallisée dans l'alcool, dans lequel elle se dissout avec facilité (dans l'alcool étendu elle est moins soluble), cette amide est en lamelles incolores, fondant à 176—178°.

#### Dosage d'azote:

Substance: 21·467 *mgr*, *N* 1·22 *cc.* (24°, 726 *mm*).

$C_{11}H_{11}O_2NS$ : Calculé *N* 6·3%.

Trouvé *N* 6·3%.

#### Sulfonation du 1-méthynaphtalène à chaud.

10 *gr* d'hydrocarbure et 7·5 *gr* de  $H_2SO_4$  concentré ( $d = 1·84$ ) sont chauffés, avec agitation, pendant 5—6 heures à 110—120°. Après refroidissement, le mélange est dissous dans l'eau, la solution chaude est neutralisée par  $BaCO_3$ , et le sulfate de baryum déposé est séparé par filtration à chaud. Le filtrat abandonne, après refroidissement, le sel barytique que l'on recristallise deux fois dans l'eau. La première fraction est transformée en sel sodique. Elle est redissoute dans l'eau et additionnée d'une solution de soude, jusqu'à neutralisation. Le  $BaCO_3$  précipité est éloigné par essorage. Le filtrat, réduit à un petit volume, abandonne le sel sodique. Rendement 5·5 *gr*.

#### 1-Méthynaphtalène-3-sulfochlorure.

10 *gr* de sulfonate de potassium desséchés et finement pulvérisés, et 9 *gr* de  $PCl_5$ , sont triturés dans une capsule en porcelaine, puis chauffés dans un ballon au bain-marie pendant 3 heures. Le mélange liquide est versé sur de la glace, le sulfochlorure solide est essoré, desséché, et deux fois recristallisé dans l'éther. Il fond à 124—125°. Le corps se laisse facilement purifier par cristallisation dans l'acétone, dans laquelle il est facilement soluble.

#### Dosage de soufre:

Substance: 0·2041 *gr*,  $BaSO_4$  0·2008 *gr*.

$C_{11}H_9O_2SCl$ : Calculé *S* 13·32%.

Trouvé *S* 13·51%.

#### 1-Méthyl-naphtol-3 (VII).

Le sulfochlorure est chauffé, pendant 1 heure, sur une toile métallique, avec de la lessive de soude. On obtient ainsi le sel sodique de l'acide sulfonique qui est chauffé, après dessiccation et broyage, avec 5 fois son poids de potasse d'abord à 260°, vers la fin à 280°. La

masse fondu est dissoute dans l'eau et acidifiée par *HCl*; le naphtol précipité est entraîné par la vapeur d'eau. Le distillat laiteux abandonne le 1-méthyl-naphtol-3 en aiguilles incolores, fondant à 81—82°. Le corps est identique au méthynaphtol préparé à partir du 1-méthyl-3-amino-naphtalène.<sup>5)</sup> Nous avons obtenu la même amine en chauffant notre naphtol avec de l'ammoniaque et du sulfite d'ammonium en autoclave à 240°, pendant 5—6 heures.

### 1-Méthyl-benzoylhydroxy-naphtalène.

Il forme des aiguilles incolores, fusibles à 117—118°.

### 1.Méthynaphthalène-sulfamide.

En chauffant le sulfochlorure pendant une demi-heure avec de l'ammoniaque, on le transforme en la sulfamide correspondante qui, recristallisée dans l'alcool, forme des lamelles incolores, fusibles à 143—144°.

#### Dosage d'azote:

Substance: 12.090 mgr, *N* 0.725 cc. (23°, 736 mm).

$C_{11}H_{11}O_2NS$ : Calculé *N* 6.3%.

Trouvé *N* 6.5%.

*Laboratoire de Chimie organique  
à l'École Polytechnique tchèque de  
Brno (Tchécoslovaquie).*

### Bibliographie:

- <sup>1)</sup> *Helv. Chim. Acta* 1930, 13, 173, Thèse Genève 1923.
- <sup>2)</sup> *Journ. prakt. Ch.* 1923, 106, 17.
- <sup>3)</sup> *Collection* 1929, 1, 495.
- <sup>4)</sup> Extrait du Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres 1929.
- <sup>5)</sup> *Collection* 1929, 1, 502.
- <sup>6)</sup> Voir *Collection* 1929, 1, 507.

## THE TOXICITY LIMIT OF OZONE

by F. TOUL.

The toxic properties of ozone are by no means so far investigated as its chemical behaviour, although both are of equally important practical value. Thus we do not find described the limiting conditions of its poisonousness nor statements mentioned whether it might produce a beneficial effect on living organisms. To contribute in this respect to the study of the toxic nature of ozone was the aim of the present author.

The above mentioned toxic properties might be conveniently studied on lower organisms, which in ozone atmosphere degenerate or perish. Preliminary experiments have shown that e. g. the single steps of evolution in various insects undergo equal toxic influence due to ozone. Therefore »flour grubs«, i. e. larvae of *tenebrio molitor* were used, which require but little care in keeping and are easily experimented on. These experiments were carried out in many series under as much as possible constant conditions of temperature, pressure and humidity, in which the effects of ozone in varying concentrations have been followed on the life of larvae.

*The preparation and analysis of ozone.* First, when large concentrations of ozone were applied the gas was prepared directly from oxygen by silent discharge in a specially adapted electric ozonizer. The space *A* (see Fig.) through which oxygen passed, was filled up with smooth glass beads, which increased the surface and lowered the velocity of the gas stream. Thus a regular flow of constant, high percentage ozone has been established.

The mixture of oxygen and ozone passed through the apparatus shown in the figure. This consisted of five glass vessels (*I—V*), connected between themselves and with the ozonizer by ground glass joints. In each vessel air-tightly fitted in glass beakers (*a, b, c, d, e*) with perforated bottom, in which the larvae with their food were placed. The gaseous mixture thus penetrated thoroughly the organism experimented upon. In each vessel was, further, placed a small

basin of unglazed porcelain with a constant height of water and a thermometer.

Ozone, as evident from the figure, could have been analyzed in places 1—6 to ascertain its limits of concentration. In analysis the method of Ladenburg-Quasig was used to advantage, the gas being absorbed in special measuring flasks; after addition of potassium iodide and shaking, the solution was acidified by an equivalent amount of sulphuric acid and titrated by 0·01 n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Fairly concentrated ozone passed through the joint 1 to the vessel I, in which it was considerably decomposed by the contact of the large surface of water in porous porcelain and the contact with the larvae and food; this decomposition proceeded along the vessels so that the ozone passed out from V greatly diluted. Analyses have shown that this decomposition was quite regular; this was especially advantageous for experiments with most diluted ozone, in which the time of observation had to be extended to several days.

The results of the first set of observations are computed in Tab. 1, where the constantly controlled percentages of ozone as well as the corresponding toxic effects are given.

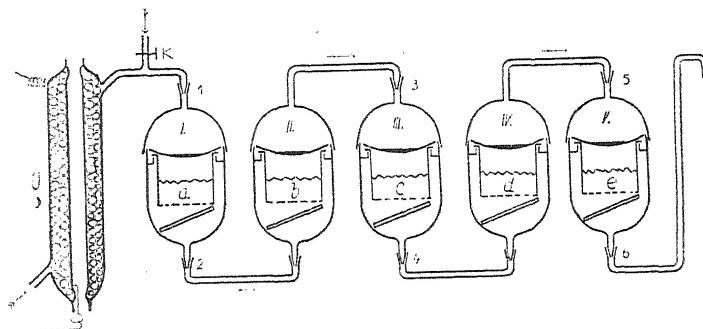


Table 1.

No. of experiment	Conc. of $\text{O}_3$ before entering I.	Percentage of $\text{O}_3$ in vessels					Toxic effect given by time in which all grubs die				
		I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.
1	3%	3·00	2·80	2·68	2·50	2·01	at once	at once	at once	$\frac{1}{2}$ hour	2 hours
2	2%	2·00	1·76	1·61	1·43	1·00	2 h.	4 h.	6½ h.	9 h.	12 h.
3	1%	1·00	0·70	0·54	0·42	0·23	12 h.	3 d.	4 d.	5 d.	6 d.

Thus the ozone in all concentration used, i. e. from 3 to 0·23% is decidedly toxic.

To bring the conditions as near as possible to the atmospheric ones and to avoid difficulties due to dilution of ozone by oxygen, in further work ozone has been prepared by ozonizing air. An alternating current ozonizer was placed in a large desiccator and air introduced from a bomb. Thus smaller concentrations yielded and the toxic effect diminished accordingly, as given in Tab. 2.

Table 2.

No. of experiment	Conc. of O <sub>3</sub> before entering I.	Percentage of O <sub>3</sub> in vessels					Toxic effect expressed as death rate				
		I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.
1	0·50	0·50	0·39	0·21	0·12	0·09	100% in 4 days	100% in 5 days	100% in 6 days	100% in 7 days	75% in 14 days
2	0·096	0·096	0·087	0·08	0·07	0·05	75% in 14 days	5% in 14 days	0% normal days	normal	normal

It is evident from Tab. 2. that the limit of poisonousness occurs at 0·12% under which percentage the toxic effect is considerably decreased. In an atmosphere of 0·08% even a beneficial effect is observed, whereas 0·07—0·05% ozone does not act differently from normal pure atmosphere.

The toxic properties of ozone are thus analogous to those of any other poison, acting when greatly concentrated almost instantly and showing a limit of poisonousness under which ozone even promotes growth of the organism.

Received June 28 th, 1931.

The Institute  
of Forensic Chemistry, Charles'  
University, Prague.

### Summary.

The toxic effect of ozone in concentrations of 3 to 0·23% in oxygen and 0·5 to 0·05% in air has been examined on »flour grubs« larvae.

It has been observed that the limit of poisonousness of ozone occurs at 0·12% of ozone in air. An atmosphere with 0·08% ozone is even beneficial to the organism, whereas 0·07—0·05% is indifferent.

## SUR LE DOSAGE PONDÉRAL DU GLUCINIUM ET SA SÉPARATION D'AVEC L'ALUMINIUM AU MOYEN DU CARBONATE DE GUANIDINE

par A. JÍLEK et J. KOŘA.

Par sa position dans le système périodique le glucinium se rattache, d'une part, à la série des éléments bivalents fortement électropositifs: *Mg, Ca, Sr, Ba, Ra*, d'autre part, aux éléments plus faiblement électropositifs: *Zn, Cd, Hg*. Son hydroxyde se précipite pour  $p_H = 5\cdot7 - 6\cdot5$ , tandis que l'hydroxyde de zinc, très voisin de lui, seulement pour  $p_H = 6 - 7$ . L'aluminium est situé à la place 3 de la deuxième période à 7 membres. Son hydroxyde se précipite pour  $p_H = 4\cdot1 - 6\cdot5$ . Des trois métaux *Al, Be, Zn*, l'aluminium est le plus électronégatif, alors que le glucinium est à peu près à cheval entre ces deux métaux.

Le produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium<sup>1)</sup> est un peu plus faible que pour la glucine.<sup>2)</sup> Il résulte de ce qu'on vient de dire que dans une séparation de l'aluminium d'avec le glucinium basée sur l'hydrolyse c'est l'alumine qui se précipite, non pas la glucine. Les limites de  $p_H$  auxquelles ces hydroxydes précipitent étant trop étroites, une séparation de l'aluminium d'avec le glucinium basée sur l'hydrolyse ne saurait être que peu nette.

Il en est de même pour les méthodes fondées sur la solubilité inégale des carbonates basiques de l'un et l'autre métaux dans les solutions de carbonates alcalins. Les carbonates neutres de ces métaux fortement électropositifs ne précipitent que les sels de glucinium, et non les sels d'aluminium, évidemment par suite du degré différent d'électronégativité du glucinium et de l'aluminium. En conséquence de la nature plus fortement négative de l'aluminium comparativement au glucinium, et du fait que la nature électropositive du carbonate d'aluminium est moins prononcée que celle des carbonates des métaux alcalins, c'est le contraire qui a lieu pour la précipitation des sels de glucinium d'une part et des sels d'aluminium d'autre part.

<sup>1)</sup>  $p_L Al(OH)_3 = 17\cdot4$ .

<sup>2)</sup>  $p_L Gl(OH)_2 = 14\cdot68$ .

Le carbonate acide de sodium, pour lequel  $p_H$  est bien moindre que pour le carbonate normal, précipite les sels d'aluminium, mais non ceux de glucinium. Étant donné que dans ce mode de séparation la solution est maintenue en ébullition, ce qui a pour effet de transformer le carbonate acide en carbonate normal et de faire augmenter par cela le  $p_H$ , la solubilité du carbonate basique d'aluminium formé primitivement subit également une augmentation, et les conditions nécessaires pour maintenir le glucinium en solution éprouvent une influence défavorable. Il en ressort que ces méthodes ne sauraient non plus déterminer une séparation exacte des métaux en question.

Les propriétés de l'aluminium et du glucinium étant très voisines, on conçoit qu'il soit difficile de trouver un agent ne précipitant que l'un de ces métaux. La littérature nous enseigne qu'on a été plus heureux dans l'élaboration des procédés pour séparer l'aluminium d'avec le glucinium qu'inversement. C'est ainsi que d'après L. Moser et M. Nieszner<sup>3)</sup> on peut séparer l'aluminium d'avec le glucinium au moyen du tanin en milieu d'acétate d'ammonium, d'après M. Nieszner<sup>4)</sup> au moyen de l'oxyquinoléine en milieu acétique, d'après F. W. Attack<sup>5)</sup> à l'aide de l'acide alizarine-sulfonique dans le même milieu. Dans ces cas là c'est l'aluminium qui est précipité le premier, tandis que le glucinium est dosé dans le filtrat au moyen d'ammoniaque, dans le cas du tanin seulement après la destruction de ce dernier.

Suivant C. Rössler<sup>6)</sup> on peut fonder la séparation du glucinium d'avec l'aluminium sur l'insolubilité du phosphate double de glucinium et d'ammonium dans une solution renfermant du tartrate d'ammonium, suivant G. Wyrouboff,<sup>7)</sup> sur l'insolubilité de l'oxalate double de glucinium et de potassium. Dans l'un et l'autre cas, l'aluminium n'est pas précipité. A en juger par les indications de la littérature, la solubilité surtout du dernier sel double n'est point négligeable, ce qui ne permet pas une séparation exacte. En résumé, il n'existe pas de méthodes sûres pour le dosage du glucinium en présence d'aluminium.

Nous passons sous silence les méthodes basées sur la solubilité inégale de divers composés de glucinium d'une part et d'aluminium d'autre part dans certains solvants organiques, ainsi que celles fondées sur la volatilité inégale de certains composés de ces deux métaux. En effet, ces méthodes manquent toutes de précision. Un aperçu de tous les procédés proposés pour séparer l'aluminium et le glucinium se trouve dans le mémoire de H. Fischer,<sup>8)</sup> plus récemment dans la publication de L. Moser et M. Nieszner.<sup>9)</sup> Au dire de ces auteurs la plupart des méthodes en question donne des résultats d'une exactitude insuffisante.

Dans le présent mémoire nous rendons compte d'une méthode où le dosage du glucinium en présence d'aluminium est opéré au moyen du carbonate de guanidine. Ainsi que nous l'avons signalé plus haut, le glucinium se rapproche du zinc par quelques-unes de ces propriétés. Il en est ainsi pour les carbonates, qui sont partiellement solubles dans un excès de carbonates alcalins, entièrement solubles dans le carbonate d'ammonium. Par contre, l'un et l'autre carbonates sont pratiquement insolubles dans un excès de carbonate de guanidine, même en présence de tartrate d'ammonium.

L'aluminium se précipite par le carbonate de guanidine, dans l'excès duquel il se dissout en majeure partie, le glucinium est lui aussi précipité dans ces conditions, mais le précipité est insoluble dans l'excès du précipitant. Les carbonates alcalins ou d'ammonium en présence de tartrate d'ammonium ne précipitent ni le glucinium ni l'aluminium. Par contre, dans le même milieu tartrique le carbonate de guanidine précipite bien le glucinium, mais non l'aluminium. Cette différence dans le comportement des deux métaux vis-à-vis du carbonate de guanidine peut donc être mise à profit pour les séparer l'un de l'autre. Si l'on précipite par un faible excès de carbonate de guanidine, surtout à l'ébullition, il se forme un précipité ressemblant à l'hydroxyde, si par contre cette précipitation est effectuée, à froid, par un excès répondant environ au rapport de 3 mol. de précipitant pour 1 atome de *G**l*, on voit apparaître un précipité cristallin, luisant, rappelant par son aspect le double phosphate de manganèse et d'ammonium.

Lors de la précipitation du glucinium par un excès de carbonate de guanidine, en présence de tartrate d'ammonium, il se forme, par double décomposition, du carbonate d'ammonium qui met partiellement en solution le précipité glucinique. Dans le cas où la proportion de sel ammonique (tartrate en l'espèce) n'est que peu considérable, la quantité de carbonate d'ammonium formé est faible elle aussi, de sorte que son influence se laisse aisément éliminer en ajoutant, avant la précipitation, de l'aldéhyde formique qui fait passer le carbonate d'ammonium à l'état d'hexaméthylène-tétramine. Si la proportion de sels d'ammonium est un peu forte, il faut s'en débarrasser au moyen de formaldéhyde + *NaOH*, parce que, dans ce cas, une partie considérable du précipitant (carbonate de guanidine) serait transformée en carbonate de guanidine. Afin que le précipité conserve son aspect et surtout sa composition, il faut opérer le lavage par un liquide possédant la même composition que le liquide dans lequel le précipité a pris naissance. Si cette condition est négligée, il y a hydrolyse ou même dissolution partielle du précipité glucinique.

On reconnaît aisément combien il est difficile d'isoler le produit à l'état pur et d'établir sa composition de manière directe. En vue d'analyse, il n'est toutefois pas nécessaire de connaître cette composition, vu que l'emploi du dit liquide de lavage exclut la pesée directe du précipité et exige sa transformation en glucine anhydre par calcination. De manière indirecte nous avons pu établir que le précipité présente pour  $CO_2$  et  $Gt$  le rapport 2:3, ce qui fait penser à un carbonate basique de formule possible de  $2 GtCO_3 \cdot Gt(OH)_2 \cdot xH_2O$  plutôt qu'à un carbonate double de glucinium et de guanidine.

Dans le filtrat après le précipité on peut constater, au moyen du réactif de K. Fischer,<sup>10)</sup> très sensible, la présence de glucinium, comme c'est d'ailleurs le cas pour toutes les méthodes de dosage de ce métal. Malgré cela, le dosage du glucinium par le carbonate de guanidine et sa séparation d'avec l'aluminium donne des résultats quantitatifs, comme on le verra par les données figurant dans la partie expérimentale de notre mémoire.

Étant donné que plusieurs autres cations se comportent vis-à-vis du carbonate de guanidine à la manière de l'aluminium, notre procédé de séparation sera évidemment applicable à eux aussi. Les essais dans cette direction sont en cours à notre laboratoire.

### Partie expérimentale.

#### I.

#### Dosage pondéral du glucinium au moyen du carbonate de guanidine.

Les solutions glucinées ont été préparées en employant le chlorure et l'azotate de la maison Merck. Leur titre a été établi soit à l'aide de l'ammoniaque, soit par évaporation à siccité de la solution additionnée d'acide azotique, avec calcination ultérieure jusqu'à poids constant pour obtenir la glucine anhydre.

Nous essayions avant tout de précipiter le glucinium, en solution faiblement acide, par un petit excès de carbonate de guanidine soit à froid, soit à l'ébullition, et cela soit en présence de chlorure d'ammonium, soit en son absence. Le précipité volumineux était aussitôt filtré, puis lavé par une solution chaude d'azotate d'ammonium à 2%, neutralisé au rouge méthyle par de l'ammoniaque diluée. Après calcination, on pesait la glucine anhydre.

Les résultats figurent dans le tableau I.

Tableau I.

N°	Mis en œuvre mgr de GLO	Trouvé mgr de GLO	Différence en mgr de GLO	$NH_4\text{Cl}$ en gr	Carbonate de guanidine en gr	Volume total	Note
1.		72·6	- 0·1	-	0·9		Précipitation à l'ébullition
2.		72·3	- 0·4		0·75		
3.		72·8	+ 0·1				
4.	72·7	73·4	+ 0·7	1	1	100	Précipitation à froid ; l'aspect du précipité est moins favorable que pour le produit obtenu à chaud
5.		71·6	- 1·1				
6.		72·7	± 0·0				Précipitation à l'ébullition

Le tableau fait voir que les résultats sont variables par suite de la nature colloïdale du précipité. Si toutefois on opère la précipitation à froid et par un excès plus considérable de carbonate de guanidine, on obtient des précipités d'aspect beaucoup plus avantageux, qui dépend d'ailleurs de la concentration de l'agent précipitant.

C'est avec intention que l'addition du sel d'ammonium a été supprimée ici. Après un repos prolongé, le précipité était filtré, lavé par une solution froide d'azotate d'ammonium à 1%, puis amené par calcination à l'état de glucine.

Le tableau II rend compte des résultats obtenus de cette manière :

Tableau II.

Précipitation du glucinium par un excès considérable de carbonate de guanidine en solution aqueuse.

N°	Mis en œuvre mgr de GLO	Trouvé mgr de GLO	Différence en mgr de GLO	Carbonate de guanidine en gr	Repos en heures	Volume total	Note
1.		73·2	- 0·5	2		100	Le précipité est finement cristallin, à éclat soyeux; par dilution à 200 cc. l'éclat diminue et le produit devient floconneux. Par lavage à l'azotate d'ammonium à 1% froid l'éclat disparaît complètement, le précipité devient floconneux après être entré un peu en solution.
2.		72·9	+ 0·2	2		100	
72·7		72·7	± 0·0	3·75	2	300	
3.		72·7	- 0·3	3		100	Le précipité est cristallin, à éclat soyeux.
4.		72·4					Le précipité est cristallin, son aspect ne change pas par dilution à 300 cc.

Les résultats obtenus de cette manière sont satisfaisants. Si, pour le poids maximum de 0·1 gr de *GIO*, on emploie plus de 1 gr de précipitant sur 100 cc. environ, il se sépare, à froid, un fin précipité cristallin à éclat soyeux qui perd son éclat et devient floconneux par forte dilution ou lors du lavage par l'azotate d'ammonium à 1%, surtout à chaud. Alors le filtre se trouble un peu. Le précipité luisant est un peu soluble dans l'eau froide et dans une solution aqueuse froide de  $NH_4NO_3$  à 1%. Les flocons formés par l'hydrolyse du précipité luisant sont pratiquement insolubles dans la dite solution de  $NH_4NO_3$ .

Comme il s'agissait en premier lieu d'élaborer un procédé de dosage du glucinium en présence d'aluminium, il a fallu établir les conditions de précipitation du glucinium par le carbonate de guanidine en milieu alcalin, milieu dans lequel l'aluminium n'est pas précipité. Pour cette raison nous opérions les précipitations dans des solutions renfermant du sel de Seignette (4%) ou du tartrate d'ammonium en concentrations approximativement équivalentes.

Pour que, dans ce milieu, le glucinium se dépose sous forme d'un précipité luisant, il faut que le carbonate de guanidine soit ajouté à une solution faiblement acide au rouge méthyle. Si l'on ajoute le précipitant à une solution faiblement alcalinisée par rapport à la phénolphthaleine, il se forme un précipité floconneux.

Donc, tant que la solution glucinée, après l'addition du sel de Seignette, se montrait trop acide, on la neutralisait par de l'ammoniaque diluée ou de la lessive alcaline jusqu'à obtention d'une réaction faiblement acide au rouge méthyle, après quoi on précipitait par un excès de carbonate de guanidine en solution aqueuse. Après filtration, le précipité était lavé par une solution soit froide, soit chaude à 1% de  $NH_4NO_3$  à 1% neutralisée par  $NH_3$  au rouge méthyle, ou bien d'abord par un liquide de lavage renfermant du sel de Seignette et du carbonate de guanidine, puis par une solution chaude de  $NH_4NO_3$ . Le précipité était ensuite calciné pour obtenir la glucine anhydre.

Le tableau III donne les résultats ainsi obtenus. (Voir p. 342.)

Ainsi qu'on le voit dans ce tableau, les valeurs trouvées sont quelquefois inférieures, quelquefois supérieures aux valeurs calculées. Le premier cas s'observe pour des quantités considérables de précipité, où la rétention du sel de Seignette est plus marquée, notamment si le lavage a été opéré uniquement par une solution froide d'azotate d'ammonium. Les écarts en moins sont surtout dûs à la solubilité du précipité dans le carbonate d'ammonium formé au début du lavage

Tableau III.

Précipitation du glucinium par le carbonate de guanidine en présence de sel de Seignette.

No	Mgr de GIO en cuvée	Difference en mgr de Générine de Guanoate de guanidine (à 4%) en cc.	Grandeur en gr. de Guanoate de guanidine trouvé	Repos en heures (à 4°) en cc.	Volume totale de lavage en cc.	Note	
1.	82·3	81·8	- 0·5	12	100		
2.	82·3	81·8	- 0·5	14	200	Précipité luisant qui devient lentement floconneux au contact du liquide de lavage.	
3.	6·5	6·2	- 0·3	50	250		
4.	164·7	165·9	+ 1·2	1	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> à 1%		
5.	98·7	98·0	- 0·7	24	froid		
6.	72·7	72·5	- 0·2	12	100		
7.	72·7	72·7	± 0·0	12	200	Précipité luisant qui devient rapidement floconneux par le liquide de lavage.	
8.	164·7	165·2	+ 0·5	2	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> à 1%	Lavé d'abord par 100 cc. d'une solution froide renfermant 4 cc. de sel de sel de Seignette à 4% et 8 cc. de sol.	
9.	164·7	164·7	± 0·0	100	chaud	de carbonate de guanidine à 4%, enfin par une sol. chaude de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> à 1%.	
10.	32·9	32·2	- 0·7	1	50	12	liquide double

par l'action de la solution chaude d'azotate d'ammonium sur le carbonate de guanidine retenu dans le précipité. De même nature est le résultat de l'essai N° 10, où le lavage a été effectué par deux liquides dont l'un, employé à froid, renfermait du carbonate de guanidine et du sel de Seignette, l'autre, appliqué à chaud, de l'azotate d'ammonium.

Pour éviter les erreurs causées par la rétention du sel de Seignette, nous lui avons substitué le tartrate d'ammonium en quantité équivalente. D'autre part, les erreurs dues à la solubilité du précipité dans le carbonate d'ammonium, ont été éliminées en remplaçant l'azotate d'ammonium par un liquide de lavage renfermant le tartrate d'ammonium et le carbonate de guanidine mélangés dans le même rapport que lors de la précipitation. Toutefois, l'emploi du tartrate d'ammonium dans la précipitation du sel de glucinium par le carbonate de guanidine, comme aussi dans le liquide de lavage détermine, même à froid, la formation du carbonate d'ammonium qui, suivant sa concentration, dissout plus ou moins le précipité. C'est pourquoi il est nécessaire de le détruire, le mieux par de l'aldéhyde formique qui le fait passer à l'état d'hexaméthylène-tétramine. La double réaction citée plus haut consommant une partie du sel de guanidine, nous avons augmenté sa dose de 100 cc. à 150 cc. de solution à 4%. La solution de tartrate d'ammonium a été préparée en neutralisant (au rouge méthyle) 42·5 gr d'acide par de l'ammoniaque et en ramenant à 2 litres.

Voici comment on procédait: A la solution modérément acide de sel de glucinium on ajoutait 50 cc. de liqueur tartrique (voir ci-dessus), on neutralisait par de la potasse diluée jusqu'à ce qu'il ne restât plus qu'une réaction faiblement acide (indicateur rouge méthyle), on ajoutait 2·5 cc. de formaline (à 40%), et l'on précipitait à froid par 150 cc. de liqueur guanidinique (à 4%) filtrée, en ayant soin d'agiter. Au bout de quelques secondes, on voyait apparaître un fin précipité cristallin, à éclat soyeux. Par dilution, on ramenait le volume à 250 cc. environ.

Après 12—24 heures de repos, on recueillait le précipité sur un filtre Schleicher-Schüll (bande bleue), puis on le lavait à froid par une solution renfermant dans 250 cc. 50 cc. de tartrate d'ammonium de concentration signalée, 150 cc. de carbonate de guanidine à 4% et 2·5 cc. de formaline à 40%. Après disparition de  $Cl^-$  dans les liquides de lavage, on calcinait le précipité jusqu'à poids constant.

Le tableau IV donne les résultats obtenus. (Voir p. 344.)

Dans les conditions de ce tableau les chiffres obtenus sont donc presque théoriques. L'écart en moins de l'essai 6 est dû au lavage

Tableau IV.

Précipitation du glucinium en présence de tartrate d'ammonium, et de formaline.

N°	Mis en œuvre mgr de <i>Glo</i>	Trouvé mgr de <i>Glo</i>	Différence en mgr de <i>Glo</i>	Volume du liquide de lavage	Note
1.	65·8	65·7	— 0·1	175	Voir dans le texte la composition du liquide de lavage.
2.	110·4	110·4	± 0·0	150	
3.	22·0	21·9	— 0·1	100	
4.	8·8	8·9	+ 0·1	120	
5.	49·4	49·5	+ 0·1	120	
6.	49·4	48·7	— 0·7	130	Lavage ultérieur par 200 cc. de $NH_4NO_3$ à 1%.

ultérieur par l'azotate d'ammonium, qui a été opéré pour mettre en évidence l'action nocive du carbonate d'ammonium naissant dans la double décomposition de l'azotate d'ammonium avec le carbonate de guanidine retenu par le précipité.

D'une manière générale, la présence de sels d'ammonium entrave la précipitation complète du glucinium par le carbonate de guanidine. S'il s'agit d'une quantité connue de tartrate d'ammonium, on peut aisément paralyser cette action nocive en ajoutant une quantité appropriée de formaline. Si, toutefois, on était en présence d'une quantité inconnue de sel d'ammonium autre que le tartrate, on pourrait, pour s'en débarrasser, procéder des deux manières suivantes:

1. soit éliminer le carbonate d'ammonium déjà engendré par l'aldéhyde formique après la précipitation du sel de glucinium par le carbonate de guanidine;
2. soit transformer le sel d'ammonium, au moyen de *H.CO*<sub>2</sub> et d'alcali, en sel alcalin avant la dite précipitation.

Dans le premier cas il est difficile de trouver exactement la dose nécessaire de formaline. D'autre part, le rabaissement par le sel ammonique de la concentration en carbonate de guanidine, fait augmenter la solubilité du précipité, ce qui conduit pour le glucinium à des valeurs inférieures aux valeurs calculées comme nous le fait voir le tableau V. (Voir p. 345.)

L'essai 4 du tableau V confirme que ce sont les sels d'ammonium qui rabaissent les résultats, et que les sels sodiques n'exercent pas cette influence nocive. Le sel d'ammonium se laisse écarter quantitativement<sup>11)</sup> par action de *H.CO*<sub>2</sub> et de potasse sur la solution glucinée avant la précipitation au moyen de carbonate de guanidine.

Tableau V.

Précipitation du glucinium par le procédé du tableau IV mais en présence de  $NH_4Cl$ . Élimination du carbonate d'ammonium après la précipitation.

No	Mis en œuvre mgr de <i>Glo</i>	Trouvé mgr de <i>Glo</i>	Différence en mgr de <i>Glo</i>	$NH_4Cl$ en gr	Repos en heures	Volume en cc. du liquide de lavage	Note
1.	88·3	87·4	-0·9	1	48	110	Composition du liquide de lavage comme dans les essais du tableau IV.
2.	66·2	65·2	-1·0	2	48	130	
3.	66·2	65·8	-0·4	2	48	100	*) $NaCl$ à la place de $NH_4Cl$ .
4.	44·1	43·9	-0·2	1*)	48	120	

Pour cela, voici comment on opérait: A la solution glucinée faiblement acide on ajoutait 50 cc. de liqueur tartrique (voir plus haut) et une dose assez considérable de  $NH_4Cl$ . Avant de procéder à la précipitation, on éliminait ce dernier en ajoutant 5 cc. de formaline à 40% et en alcalinisant à la soude jusqu'à ce que la teinte rose de phénolphthaleine persistât même après une nouvelle addition de  $HCOH$  et d'alcali. La liqueur était alors amenée à une faible acidité (indicateur rouge méthyle), et précipitée par 150 cc. de réactif guanidique. Pour le reste, on procérait comme dans les essais précédents.

Les résultats obtenus se trouvent rassemblés dans le tableau VI.

Tableau VI.

Précipitation du glucinium par le procédé du tableau IV avec élimination du  $NH_4Cl$  (par  $HCOH +$  alcali) avant l'action du carbonate de guanidine.

No	Mis en œuvre mgr de <i>Glo</i>	Trouvé mgr de <i>Glo</i>	Différence en mgr de <i>Glo</i>	$NH_4Cl$ en gr	Repos en heures	Volume en cc. du liquide de lavage	Note
1.	88·3	88·5	+0·2	1	48	125	Liquide de lavage comme dans le tableau IV.
2.	88	8·6	-0·2	2	48	165	
3.	22·0	21·8	-0·2	2	48	120	
4.	8·8	8·9	+0·1	2	48	120	

Il ressort de ce tableau que l'action nocive des sels d'ammonium se laisse écarter par le procédé ci-dessus. Dans ces conditions, le dosage du glucinium est donc quantitatif pour des poids ne dépassant pas 0·1 gr environ.

## II.

## Séparation du glucinium d'avec l'aluminium.

La liqueur fondamentale d'aluminium a été préparée en employant le sulfate d'aluminium Merck. Son titre, déterminé au moyen de l'ammoniaque, était en moyenne  $102\cdot1\text{ mgr}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour  $25\text{ cc.}$

La séparation des deux métaux, basée sur le fait qu'en présence de tartrate seul le glucinium est précipité par le carbonate de guanidine, a été élaborée pour des quantités maximum d'environ  $0\cdot1\text{ gr}$  d'oxyde de chacun des métaux en question. A fin d'empêcher, aux environs de la réaction neutre, l'hydrolyse du sel d'aluminium en sel basique insoluble, il faut au moins  $1\text{ gr}$  de sel de Seignette pour  $0\cdot1\text{ gr}$  d'oxyde. Le mode opératoire était celui signalé dans la partie I de notre travail, avec certaines modifications cependant.

C'est ainsi que dans la précipitation en présence de tartrate, et éventuellement aussi d'un sel d'ammonium, on opérait comme suit: A la solution faiblement acide de sels de glucinium et d'aluminium, renfermant éventuellement un sel d'ammonium (chlorure, sulfate), on ajoutait  $25\text{ cc.}$  de solution à  $4\%$  de sel de Seignette, puis, après avoir ramené la solution par  $\text{NaOH}$  à une réaction faiblement acide (indicateur rouge méthyle), on précipitait par  $100\text{ cc.}$  de carbonate de guanidine à  $4\%$ , après quoi on diluait à  $250\text{ cc.}$  environ.

Après un repos prolongé, le précipité était recueilli sur un filtre Schleicher-Schüll (bande bleue) et lavé d'abord par  $50\text{ cc.}$  environ d'une solution renfermant pour  $50\text{ cc.}$  de sel de Seignette à  $4\%$   $150\text{ cc.}$  de carbonate de guanidine à  $4\%$ , puis par une solution chaude à  $1\%$  d'azotate d'ammonium (neutralisé au rouge méthyle par  $\text{NH}_3$ ) jusqu'à disparition de l'ion  $\text{Cl}'$ . Après ce lavage, le précipité était calciné. (Voir le tableau VII. p. 347.)

Les valeurs obtenues pour le glucinium sont ici généralement supérieures aux valeurs théoriques, et cela d'autant plus que la quantité de glucinium mis en œuvre était plus forte. Le fait se laisse expliquer par une rétention, dans le précipité, d'aluminium d'une part et de sel de Seignette d'autre part. La dose de  $1\text{ gr}$  de sel de Seignette employée pour maintenir l'aluminium en solution, paraît être le minimum pour  $0\cdot1\text{ gr}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . C'est pourquoi on l'a remplacé dans les essais ultérieurs par une double dose de tartrate d'ammonium.

La solution de ce sel a été préparée à partir de  $42\cdot5\text{ gr}$  environ d'acide tartrique en neutralisant au rouge méthyle par  $\text{NH}_3$  et en ramenant le volume à 2 litres. Avant de précipiter par le sel de guanidine, on ajoutait  $50\text{ cc.}$  de la dite solution de tartrate, et le même

Tableau VII.

Précipitation du glucinium en présence d'aluminium en milieu tartrique.  
Volume total 250 cc. environ.

No	Mis en œuvre mgr de GlO	Trouvé mgr de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Différence en mgr de GlO	Sel d'ammonium du précipité	Apparition au cours de	Repos en heures	Note
1.	98·8	102·1	101·9	+ 3·1	—	1½ m.	36
2.	49·4		51·7	+ 2·3	—	1½ m.	12
3.	16·5		16·7	+ 0·2	—	1½ m.	12
4.	16·5		16·6	+ 0·1	0·5 gr de sulfate	3 m.	12
5.	82·3		82·7	- 0·4	0·5 gr de sulfate	1½ m.	36
6.	49·4		49·6	+ 0·2	0·5 gr de chlorure	1 m.	12

volume en remplaçant le sel de Seignette dans le liquide de lavage.  
Pour le reste, on procédait comme ci-dessus.

Les résultats sont résumés dans le tableau VIII.

Tableau VIII.

Précipitation du glucinium en présence d'aluminium par 100 cc.  
de liqueur guanidique après addition de tartrate  
d'ammonium. Volume total 250 cc.

No	Mis en œuvre mgr de GlO	Trouvé mgr de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Différence en mgr de GlO	NH <sub>4</sub> Cl en gr	Apparition du précipité au cours de	Repos en heures	Note
1.	49·4	102·1	48·5	- 0·9	0·5	1½ m.	12 Le lavage a été effectué d'abord à froid par 50
2.	82·3		80·3	- 2·3	0·5	1 m.	4 cc. d'un liquide renfer- mant 50 cc. de tartrate
3.	82·3		81·6	- 0·7	—	1½ m.	12 d'ammonium à 4% pour 150 cc. de carbo- nate de guanidine à 4% <sub>o</sub>
4.	32·9		33·0	+ 0·1	—	1½ m.	36 puis, jusqu'à plus d'ion
5.	16·4		16·2	- 0·2	—	1½ m.	C <sup>v</sup> par une solution
6.	6·6		6·3	- 0·3	—	3 m.	36 chaude d'azotate d'am- monium à 1% neutra- lisée comme ci-dessus.
7.	3·3		2·4	- 0·9	--	1½ h.	20

Dans tous les essais de ce tableau les valeurs pour le glucinium ont été trouvées trop basses, surtout dans les cas où l'on avait opéré en présence de chlorure d'ammonium, car il se formait alors une quantité plus considérable de carbonate d'ammonium. Par contre, la

présence du sel d'ammonium augmentait la compacité du précipité en raison de sa solubilité plus marquée dans le milieu en question.

Dans les essais ultérieurs nous avons tâché de paralyser l'influence nocive du carbonate d'ammonium en augmentant la dose de carbonate de guanidine. A cet effet, les 100 cc. de réactif ont été remplacés par 150 cc. Pour le reste, on opérait comme plus haut.

Voici les résultats obtenus dans cette série d'essais (tableau IX).

Tableau IX.

Précipitation du glucinium en présence d'aluminium par 150 cc.  
de carbonate de guanidine à 4% après addition de tartrate  
d'ammonium et des doses variables de  $NH_4Cl$ .

Volume total 250 cc.

N°	Mis en œuvre		Trousé mgr de titr	Différence en mgr de titr	$NH_4Cl$ en gr	Apparition du précipité au cours de	Repos en heures	Note
	mgr de titr	mgr de $\text{Al}_2O_3$						
1.	82.3		82.3	± 0.0		1/2 m.	12	Lavage comme dans les essais du tableau VIII.
2.	32.9		32.2	- 0.7		1/2 m.	36	
3.	16.4		16.5	+ 0.1		1 m.	12	
4.	6.6		6.4	- 0.2		3 m.	36	
5.	3.3		2.7	-- 0.6		10 m.	20	
6.	164.7		164.7	± 0.0		20 s.	12	
7.	247.0		246.5	- 0.5	0.5	20 s.	12	
8.	82.3		82.4	+ 0.1		1 m.		
9.	98.8		98.8	± 0.0		1 m.		
10.	98.8		98.7	- 0.1		1/2 m.		
11.	49.4		49.2	- 0.2		1/2 m.		
12.	16.4	102.1	15.7	- 0.7		1 m.		
13.	98.8		98.9	+ 0.1		1/2 m.		
14.	98.8		98.7	- 0.1		1/2 m.		
15.	16.4		14.8	- 1.5	1			20
16.	49.4		48.4	- 1.0	1			
17.	98.8		97.7	- 1.1	2			
18.			79.2	- 3.1	5			
19.			76.6	- 5.7	10			
20.		82.3	82.5	+ 0.2				36
21.			82.7	+ 0.4	0.5			
22.			82.5	+ 0.2				
23.			82.4	+ 0.1				

Il ressort du tableau, que si la quantité de  $NH_4Cl$  ne dépasse pas 0·5 gr, la dose augmentée de précipitant (150 cc. d'une solution à 4%) suffit pour paralyser l'action du carbonate d'ammonium formé par double décomposition, de sorte qu'on obtient des résultats satisfaisants. Il n'en est pas de même si la proportion de chlorure d'ammonium est poussée au-dessus de la limite indiquée, car l'accroissement de la concentration en carbonate d'ammonium étant favorable à la dissolution du précipité, les valeurs trouvées pour le glucinium sont trop bas. L'augmentation de la teneur en sel d'ammonium modifie en outre l'aspect du précipité, qui présente alors un gros grain.

Une augmentation ultérieure de la proportion du précipitant (au-delà de 150 cc.) n'exerce, toutes choses égales d'ailleurs, aucune influence sur l'effet quantitatif de la précipitation du glucinium.

Les sels de sodium ou de potassium ne nuisent pas à la précipitation, comme le font voir les essais figurant dans les tableaux X et XI, tout au plus on peut observer un ralentissement de la précipitation dans le cas des sulfates alcalins. (Tableau XI voir p. 350.)

### Tableau X.

Précipitation du glucinium en présence d'aluminium par 150 cc. de carbonate de guanidine à 4% après addition de 50 cc. de tartrate d'ammonium et des quantités variables de sel sodique.

No	Mis en œuvre mgr de $Glu$	Trouvé mgr de $Glu$	Différence en mgr de $Glu$	Sel de sodium en gr	Apparition du précipité au cours de	Repos en heures	Note
1.		82·7	+ 0·4	1 $NaCl$			
2.		82·5	+ 0·2	2 $NaCl$	1/2 m.		
3.		82·5	+ 0·2	3 $NaCl$			
4.	82·3	102·1	82·5	+ 0·2	2·8 $Na_2SO_4$	1 m.	
5.							
6.							
							Lavage comme dans les essais du tableau précédent.

$$\text{Moyenne} = 82\cdot48 \quad + 0\cdot18$$

Les essais effectués jusqu'ici prouvent qu'en présence d'aluminium le dosage du glucinium est quantitatif dans les conditions signalées plus haut, supposé que le précipité glucinique ne soit lavé par plus

Tableau XI.

Précipitation du glucinium en présence d'aluminium par 150 cc. de carbonate de guanidine à 4% après addition de 50 cc. de tartrate d'ammonium et de quantités variables de sel potassique.

No	Mis en œuvre	$mgr$ de $Al_2O_3$	Trouvé $mgr$ de $Glo$	Déférence en $mgr$ de $Glo$	Sel de potassium en gr	Apparition du précipité au cours de	Repos en heures	Note
1.			82·6	+ 0·3	1·3 $KCl$			
2.			82·6	+ 0·3	2·6 $KCl$	$\frac{1}{2}$ m.		
3.			82·5	+ 0·2	3·8 $KCl$			
4.	82·3	102·1	82·4	+ 0·1	1·5 $K_2SO_4$		12	Lavage comme précédemment.
5.			82·5	+ 0·2	2·98 $K_2SO_4$	1 m.		
6.			82·3	± 0·0	4·47 $K_2SO_4$			

$$\text{Moyenne} = 82\cdot48 \quad + 0\cdot18$$

de 50 cc. environ d'un liquide de lavage renfermant pour 50 cc. de tartrate d'ammonium de concentration signalée 150 cc. de carbonate de guanidine à 4%, quantité suffisant juste pour éliminer l'aluminium retenu. Vient ensuite un lavage ultérieur par une solution chaude d'azotate d'ammonium à 1% jusqu'à disparition de l'ion  $Cl^-$  ou  $SO_4^{2-}$ .

A cause de sa teneur en carbonate d'ammonium, un volume plus considérable de liquide de lavage pourrait dissoudre un peu le précipité. Si toutefois on ajoute de la formaline tant au liquide à précipiter qu'à celui de lavage, le carbonate d'ammonium se trouve détruit et le précipité n'entre pas sensiblement en solution. La formule la plus avantageuse pour le liquide de lavage est la suivante: 250 cc. doivent renfermer 50 cc. de tartrate d'ammonium de concentration ci-dessus, 150 cc. de carbonate de guanidine à 4%, 2·5 cc. de formaline à 40%.

Les constituants de ce liquide de lavage sont tous éliminés lors de la calcination du précipité glucinique, de sorte qu'on peut opérer la calcination immédiatement après le lavage.

Dans le filtrat, l'aluminium est dosé, après minéralisation au moyen d'acide sulfurique concentré (25 cc. environ), en précipitant par l'ammoniaque. Il faut seulement tenir compte de la souillure éventuelle de la solution aluminique par la silice provenant des réactifs employés et du vase de verre attaqué pendant la minéralisation.

Pour les résultats, consulter le tableau XII.

Tableau XII.

Précipitation du glucinium en présence d'aluminium par 150 cc. de carbonate de guanidine à 4%, 50 cc. de tartrate d'ammonium et 2·5 cc. de formaline à 40%. Volume total: 250 cc.

N°	Mis en œuvre	Trouvé	Déférence	Le précipi-	Repos	Volume	Note
	mgr de <i>Glo</i>	mgr de <i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	mgr de <i>Glo</i>	en <i>mgr</i> de <i>Glo</i>	parait au cours de heures	en	
1.	22·2	102·1	21·9	--	-0·3	—	1 $\frac{1}{2}$ m.
2.	44·4	102·1	44·3	—	-0·1	—	36 200
3.	111·1	81·6	111·0	—	-0·1	—	190
4.	111·1	40·8	110·9	—	-0·2	—	185
5.	13·2	102·1	13·0	102·2	-0·2	+0·1	12 200
6.	4·4	102·1	4·1	101·9	-0·3	-0·2	9 m. 200

La procédé décrit permet donc une séparation quantitative du glucinium d'avec l'aluminium. Si toutefois la solution à analyser contient, à côté d'une dose connue de tartrate d'ammonium, d'autres sels d'ammonium en quantité inconnue, on est obligé d'écartier ces derniers avant la précipitation au carbonate de guanidine, pour des raisons signalées dans la première partie de ce mémoire. Pour cela, nous procédions, ici encore, de la manière suivante: A la solution modérément acide renfermant les sels de glucinium, d'aluminium et d'ammonium, on ajoutait 50 cc. de tartrate d'ammonium de concentrations indiquée plus haut, 5 cc. environ de formaline à 40%. On alcalinisait goutte à goutte par *NaOH* (3 n) jusqu'à obtention d'une teinte rose (indicateur phénolphthaleïne) persistant après une nouvelle addition de *HCOH* et de *NaOH*. La liqueur était ensuite rendue faiblement acide par *HCl* étendu (indicateur rouge méthyle), puis précipitée par 150 cc. de liqueur guanidique à 4% et ramenée par dilution à 150 cc. environ. Pour le reste, on opérait comme ci-dessus.

Le tableau XIII résume les résultats obtenus par ce procédé. (Voir p. 352.)

On voit dans ce tableau encore que les sels d'ammonium se laissent parfaitement écartier, après quoi la séparation du glucinium d'avec l'aluminium devient quantitative. Comme le sel d'ammonium passe à l'état de sel de sodium, on peut conclure que la présence de sels de sodium ne gêne en aucune façon le dosage. Ce qui vient d'être

dit pour les sels sodiques, s'applique également aux sels potasiques, ainsi que le fait voir le tableau suivant (XIV).

Tableau XIII.

Précipitation du glucinium en présence d'aluminium par 150 cc. de carbonate de guanidine à 4%, 50 cc. de tartrate d'ammonium et des quantités variables d'autre sel d'ammonium qu'on éliminait par  $HCOH + NaOH$  avant la précipitation.

N°	Mis en œuvre de $GIO$	Trouvé de $Al_2O_3$	$mgr$ de $GIO$	Déférence en $mgr$ de $GIO$	$NH_4Cl$ en gr	Apparition du précipité au cours de heures	Repos en heures	Volume du liquide de lavage	Note
1.	66·6		66·8	+ 0·2	2	1 $\frac{3}{4}$ m.		205	Voir dans le texte la composition du li- quide de lavage.
2.	66·6	102·1	66·7	+ 0·1	1	$\frac{3}{4}$ m.	12	180	
3.	88		8·8	$\pm$ 0·0	1	6 m.		150	

Tableau XIV.

Précipitation du glucinium en présence d'aluminium par 150 cc. de réactif guanidique à 4% et 50 cc. de tartrate d'ammonium, après addition de sel potassique.

N°	Mis en œuvre de $GIO$	$mgr$ de $Al_2O_3$	Trouvé de $GIO$	Déférence en $mgr$ de $GIO$	$KCl$ en gr	Repos en heures	Volume du liquide de lavage	Note
1.	88·8	102·1	88·5	- 0·3	1·27		16	Lavage à froid par un liquide renfermant dans 250 cc. 150 cc. de carbonate de guanidine à 4%, 50 cc. de tartrate d'ammonium et 2·5 cc. de formaline à 40%.
2.	88·8	102·1	88·4	- 0·4	2·55		200	

*Institut de Chimie analytique  
à l'École Polytechnique tchèque de Brno  
(Tchécoslovaquie).*

### Bibliographie:

- <sup>5)</sup> *Monatsh.* 1927, 48, 113.
  - <sup>4)</sup> *Z. anal. Chem.* 1929, 76, 135.
  - <sup>3)</sup> *J. Soc. Chem. Ind.* 1915, 34, 936.
  - <sup>6)</sup> *Z. anal. Chem.* 1878, 17, 148.
  - <sup>7)</sup> *Bull. Soc. Chim.* 1902, 3, 27, 733.
  - <sup>6)</sup> Wiss. Veröffentl. Siemens Konzern 1926, 5, II, 99.
  - <sup>9)</sup> *Monatsh.* 1927, 48, 113.
  - <sup>10)</sup> *Z. anal. Chem.* 1928, 73, 54.
  - <sup>11)</sup> J. Hanuš employa la formaldéhyde pour déterminer l'ammoniaque dans les sels d'ammonium. *Chem. Listy* 1914, VIII, 56, 375.
-

## POLAROGRAPHIC STUDIES WITH THE DROPPING MERCURY KATHODE. — PART XX. — SIMULTANEOUS ESTIMATION OF COPPER, BISMUTH, LEAD AND CADMIUM

by K. SUCHÝ.

In polarographic analysis, which — by using the dropping mercury kathode — allows in many instances qualitative as well as quantitative micro-estimations of several elements simultaneously present, it is the aim to avoid — for the sake of simplification — as much as possible chemical operations.

Thus an ideal analysis is aimed at, in which a single current-voltage curve would reveal all the various cations and reducible anions present in solution to be analyzed.

The chief obstacle to this are coincidences of deposition potentials of cations, which may be removed by the additions of salts forming suitable complexes of various stability;<sup>1)</sup> from such complexes (e. g. with cyanides, oxalates, citrates, ammonia, hydroxyl ions) cations deposit at the more negative cathodic potentials, the more stable the complex is.

The following Table gives the deposition potentials of the chief cations, which occur in ordinary analysis. In the first column deposition potentials,  $\pi_m$ , are given from solutions which are molar as regards the cations; these numbers are of theoretical value, as the deposition potential,  $\pi$ , of the cation from any concentration  $[Me^n]$  may be calculated from them by means of the simple Nernst's relationship  $\pi = \pi_m + \frac{RT}{nF} \log_e [Me^n]$ . From the values  $\pi_m$ , constants expressing the free energy change due to the formation of complexes<sup>2)</sup> can be calculated as well as the free energy changes due to amalgamation of metals.<sup>3)</sup> The second column is of practical value giving cathodic potentials at which traces of metallic salts are deposited. This refers to cases in which the polarographic method is most suitably applied, viz. to the qualitative as well as quantitative micro-analysis. (The potentials are measured from the normal calomel electrode.)

Table.

ions depositing	at the "molar" deposition potential $\sigma_m$	at the potential $\pi$ from $10^{-4}$ n. concentration
$Ca^{++}$	— 2·047	— 2·20
$Li^{+}$	— 2·023	— 2·26
$Mg^{++}$	— 1·996	—
$Sr^{++}$	— 1·964	— 2·12
$K^{+}$	— 1·883	— 2·13
$Na^{+}$	— 1·860	— 2·11
$NH_4^{+}$	— 1·787	— 2·04
$Ba^{++}$	— 1·761	— 1·90
$Al^{+++}$	— 1·660	— 1·76
$Cr^{++}$	(— 1·42)	— 1·59
$Mn^{++}$	— 1·326	— 1·48
$Fe^{++}$	— 1·114	— 1·27
$H^{+}$	— 1·10	— 1·54
$Co^{++}$	(— 0·9)	— 1·20
$Ni^{++}$	(— 0·7)	— 1·06
$Zn^{++}$	— 0·865	— 1·02
$Cd^{++}$	— 0·448	— 0·59
$Sn^{++}$	— 0·285	— 0·44
$Pb^{++}$	— 0·264	— 0·43
$Tl^{+}$	— 0·151	— 0·41
$As^{+++}$	(— 0·1)	(— 0·5)
$Sb^{+++}$	— 0·04	— 0·14
$Bi^{+++}$	0·00	— 0·10
$Cu^{++}$	+ 0·12	— 0·05

It is interesting to note that the series of the deposition potentials falls naturally into the three main groups of kations according to the analysis with sulphuretted hydrogen:

From + 0·1 to — 0·6 volt deposit kations which are also precipitated as insoluble sulphides in acid solutions; from — 0·7 to — 1·66 comes the group of kations, which are precipitated only in ammoniacal solutions by hydrogen sulphide, whilst kations depositing at kathodic potentials more negative than — 1·7 v. are not precipitated by sulphides. (An exception to this rule is thallium, the sulphide of which is soluble in mineral acids, so that it falls into the group of

zinc. The solubility of thallous hydroxide is an analogous exception\*) in the series of the electrolytic potentials, being too great in view of the "noble" character of this metal.)

Although the deposition potentials are fairly regularly distributed along the available decomposition voltage from 0 to 2 volts, a general analytical method founded merely on the polarographic analysis of a single solution is not practicable. Besides the coincidences, mentioned above, there occur ions which show irregular shifts of deposition potentials with dilution, e. g.  $As^{'''}$ ,  $Ni^{''}$ ,  $Co^{''}$ ,  $H^+$ , so that new coincidences occur at certain dilutions. Moreover the "reduction potentials" of trivalent ions  $Fe^{'''}$  and  $Cr^{'''}$  interfere already at considerably positive potentials, which circumstance requires their previous reduction to the lower valency stage, i. e. a new chemical operation. Even if this is attained, as in the case of  $Fe^{'''}$ , by simple bubbling of hydrogen through the solution, which is the ordinary prerequisite in polarographic analysis, yet this action partly reduces copper, bismuth and mercury to the metallic state, thus removing their ions from the solution.

It is therefore advisable to investigate polarographically the first hydrogen sulphide group separately from the other two, and moreover — as it will be shown later on — even the first sulphide group has to be divided into the two subgroups.

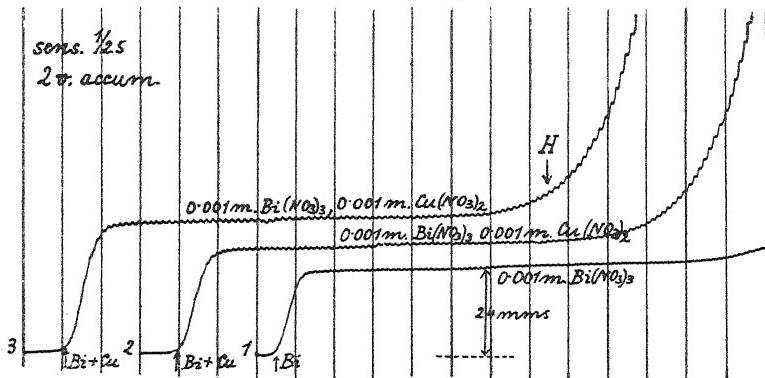


Fig. 1.

Solution 1: 17.6 ccs n.  $HNO_3$  + 2 ccs n.  $LiNO_3$  + 0.2 cc 0.1 m.  $Bi(NO_3)_3$   
 \* 2: added 0.1 cc 0.1 m.  $Cu(NO_3)_2$   
 \* 3: \* 0.2 cc 0.1 m.  $Cu(NO_3)_2$ . Drop-time 2 secs.

\*) J. Heyrovský: *Proc. Roy. Soc. A*, 102, 628 (1923).

The present author's chief problem\*) was to find out how far the elements of the first group may be systematically analyzed.

Polarographic analysis has shown<sup>4)</sup> that only elements with deposition potentials differing at least by 0.06 v. may be distinguished, provided their solution is very diluted. From the first group copper, bismuth (and antimony) deposit from their millimolar solution causing on the current-voltage curve only one "wave" (see Fig. 1), whereas the simultaneous presence of lead and cadmium is well shown by their widely distinct deposition "waves" (see Fig. 2).

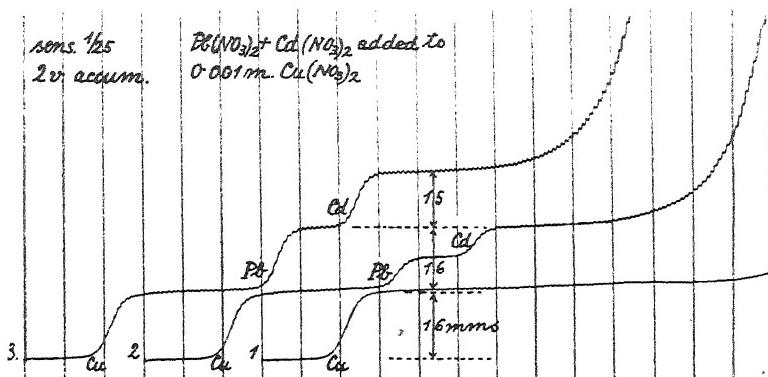


Fig. 2.

Solution 1: 17.4 ccs 0.1 n.  $HNO_3$  + 2 ccs n.  $LiNO_3$  + 0.2 cc 0.1 m.  $Cu(NO_3)_2$   
 » 2: added 0.1 cc 0.1 m.  $Cd(NO_3)_2$  + 0.1 cc 0.1 m.  $Pb(NO_3)_2$   
 » 3: » 0.2 cc 0.1 m.  $Cd(NO_3)_2$  + 0.2 cc 0.1 m.  $Pb(NO_3)_2$ .

The separation of antimony from copper and bismuth is simply carried out by the yellow ammonium sulphide treatment. We thus have to operate chemically, before investigating our solution polarographically, to separate from our solution the elements copper, bismuth, lead and cadmium into one and arsenic, antimony and tin into another solution.

Let us now consider the first four elements, i. e. the subgroup of sulphides insoluble in the ammonium polysulphide solution. Fig. 3 shows that a simple polarographic analysis in this subgroup would be possible if copper and bismuth were distinguishable. The first curve of this polarogram is due to a solution containing all the three kinds of ions, viz.  $Bi^{'''}$ ,  $Pb^{''}$  and  $Cd^{''}$ , in a millimolar solution, well acidified by nitric acid to prevent hydrolysis of bismuth nitrate;<sup>5)</sup>

\*) Dissertation 1931, Charles University.

some fuchsine solution has been added to suppress<sup>5)</sup> the maxima on the "waves", and lithium nitrate introduced to keep a constant fair conductance of the solution.

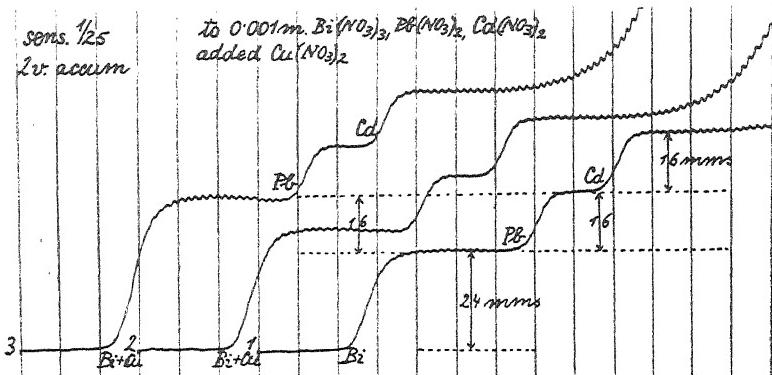


Fig. 3.

Solution 1: 17.2 ccs 0.1 n.  $HNO_3$  + 2 ccs n.  $LiNO_3$  + 0.2 cc 0.1 m.  $Bi(NO_3)_3$  + 0.2 cc 0.1 m.  $Cd(NO_3)_2$  + 0.2 cc 0.1 m.  $Pb(NO_3)_2$   
 » 2: added 0.1 cc 0.1 m.  $Cu(NO_3)_2$   
 » 3: » 0.2 cc 0.1 m.  $Cu(NO_3)_2$ .

*The additivity of diffusion currents.* The magnitude of the diffusion currents, i. e. "height of wave", denoting the quantity of the reducible ions present, has been found to vary in a regular manner, independently of the presence of other sorts of ions, provided an indifferent electrolyte (e. g.  $LiNO_3$ ) were added and the drop-time adjusted to be constant (here 2 sec. at zero voltage). Thus, when the sensitivity of galvanometer ( $10^{-8}$  amp. per mm deflexion on the photographic paper) was reduced by the shunt to 1/25, the height of the diffusion currents due to kathodic deposition of copper, lead and cadmium from their millimolar solutions amounted to 15—16 mms; thus with full sensitivity a deposition current from a  $10^{-3}$  m. solution would cause a 400 mm deflexion; therefore  $10^{-4}$  m. ionic concentrations are characterized by diffusion or "saturation" currents 40 mms high. This agrees with former polarographic experience, according to which  $10^{-4}$  gr-equivalents per litre cause a "wave" 4 cms high, when the sensitivity of the galvanometer is  $5 \cdot 10^{-9}$  amp. per mm. The diffusion current due to the deposition of bismuth from a  $10^{-3}$  m. ionic concentration is, however, by 50% higher, viz. 24 mms with 1/25 sensitivity (see Fig. 1 and 3): This is, of course, due to the trivalence of  $Bi^{III}$  ions, the gram-ion of which requires for the deposition an

amount of 3 *Faradays* of electricity against  $2 F$  necessary for  $Cu^{+}$ ,  $Pb^{+}$  or  $Cd^{+}$  ions.

Another factor of the magnitude of the diffusion current is the diffusion coefficient of reducible ions. The fact that all the diffusion currents due to the deposition of copper, lead and cadmium from equivalent concentrations of their simple salt solutions are equally great, indicates that the diffusion coefficients of their ions are practically equal. The diffusion velocity of bismuth ions must also be equal to that of the above named divalent ions since the diffusion current due to equal molar concentrations of salts of bismuth and e. g. lead are in the ratio of 3:2. The precision of this determination is not great, yet lies within 5% of the value of the current; this gives also the limit of precision of the quantitative estimation, which is equally  $\pm 2.5\%$  of the total absolute amount of the kind of reducible matter. Figs. 1, 2 and 3 show also the independence of the magnitude of the diffusion currents as well as of the deposition potentials from each other, i. e. the strictly additive nature of polarographic characteristics in mixtures.

It must be borne in mind that the diffusion currents here encountered have nothing to do with the ionic mobility, which would depend on the drop of potential across the solution, i. e. also on the applied voltage. In the presence of a great excess of the indifferent electrolyte (0.1 n.  $LiNO_3$  and 0.1 n.  $HNO_3$  against the millimolar concentrations of reducible ions) practically the whole current is transferred by the ions of the indifferent electrolyte and only a very small part is carried by the reducible kations.

Nor plays the velocity of adsorption of the reducible ions any rôle here, since the very adsorbable fuchsine molecules fill up the adsorption volume of the interface before any metallic ion may adsorb there. The "saturation" currents observable on the curves here described are therefore pure diffusion currents, in which the rate of diffusion of the reducible ions is just equal to the rate of ions deposited.

*The separation of bismuth from copper.* As pointed out above, the coincidences in the deposition of copper, antimony and bismuth on one side and arsenic, tin and lead on the other compelled us to separate these elements by the yellow ammonium sulphide treatment, so that the only coincidence in the first subgroup remained that of copper and bismuth.

Here it must be reminded that the other two frequently occurring elements in this subgroup, i. e. mercury and silver cannot be followed

polarographically from their simple salt solutions, since they deposit at considerably positive potentials. Silver ions would deposit spontaneously by mere contact with mercury, moreover they would be reduced by the passage of hydrogen through the solution.

Traces of mercury in solutions investigated by the polarographic method would analytically mean nothing certain, as the mercury may come into solution either by direct contact or through spontaneous deposition of some nobler element.

The ways how to resolve a composed "wave", like that due to simultaneous deposition of copper and bismuth, in order to estimate its components would be either to precipitate one component leaving the other in solution, or to change both components into complex compounds, the deposition potential of which would differ sufficiently to distinguish the two deposition "waves". When using the first way, viz. the precipitation, there is danger that the precipitate absorbs some part of the component in solution; therefore this method has to be as much as possible avoided. The precipitation of bismuth by ammonia would be an instance of this. However, a suitable agent has been found in the other direction by applying complexes with citric and tartaric acid, in which case no precipitation occurs.

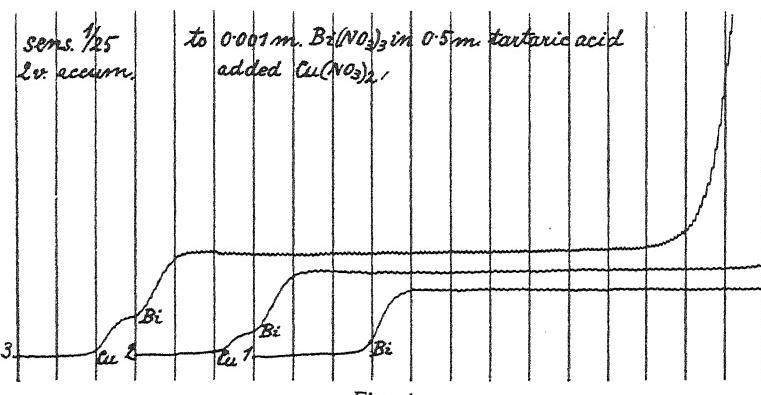


Fig. 4.

Solution 1: 9.9 ccs 0.5 n.  $NaOH$  + 9.9 ccs 0.5 m. tartaric acid + 0.2 cc 0.1 m.  $Bi(NO_3)_3$   
 > 2: added 0.1 cc 0.1 m.  $Cu(NO_3)_2$   
 > 3: > 0.2 cc 0.1 m.  $Cu(NO_3)_2$ .

First an acidic solution has been tried, made by mixing 9.9 ccs of 0.5 n.  $NaOH$  and 9.9 ccs of 0.5 m. tartaric acid, and this mixture freed from air by bubbling hydrogen through it for 80 min.; to this solution now 0.1 m.  $Bi(NO_3)_3$  or 0.1 m.  $Cu(NO_3)_2$  or a mixture of

these solutions was dropped to, also freed from atmospheric oxygen. The results showed at once that a resolution of the waves is possible, the deposition of bismuth being by ca. 100 millivolts shifted to more negative potentials than that of copper. This is illustrated by Fig. 4.

A similar result was obtained, when instead of tartaric acid 0·5 m. citric acid has been used; also here the resolution is effected (Fig. 5).

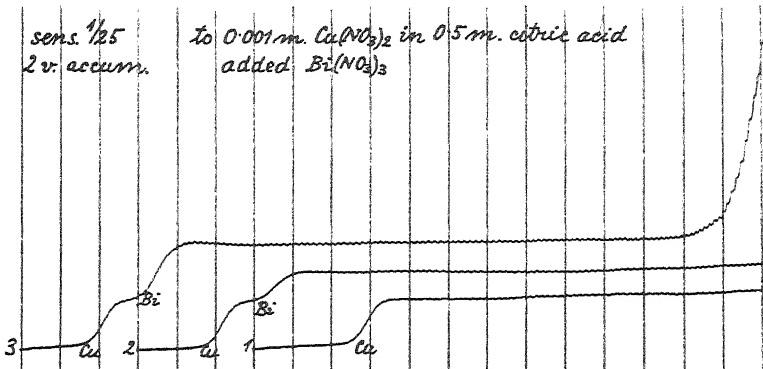


Fig. 5.

Solution 1: 9·9 ccs 0·5 n.  $\text{NaOH}$  + 9·9 ccs 0·5 m. citric acid + 0·2 cc 0·1 m.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$   
 » 2: added 0·1 cc 0·1 m.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$   
 » 3: » 0·2 cc 0·1 m.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ .

Next alkaline solutions were tried of the composition similar to the Fehling and Nylander reagents. Polarogram Fig. 6 is given

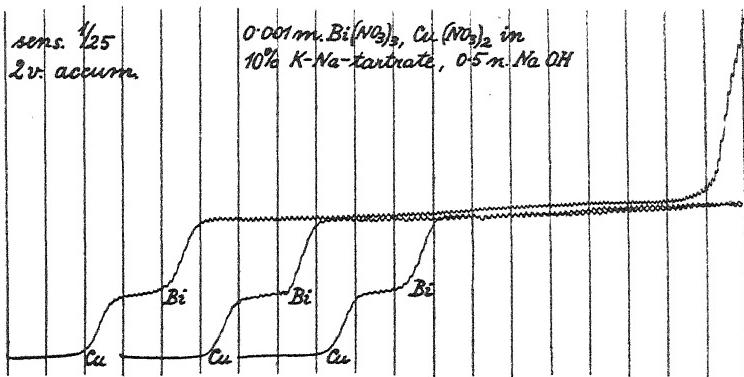


Fig. 6.

Solution: 9·8 ccs 10% K-Na-tartrate in 0·5 n.  $\text{NaOH}$  + 9·8 ccs  $\text{H}_2\text{O}$  +  
 + 0·2 cc 0·1 m.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  + 0·2 cc 0·1 m.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .  
 (Curve repeated three times.)

as an example of this. The solution contained 9.8 ccs of an alkaline solution of Seignette salt (10.5 *grs* of potassium-sodium tartrate in 100 ccs of 0.5 n. *NaOH*), 9.8 ccs of water, 0.2 cc of 0.1 m.  $Bi(NO_3)_3$  and 0.2 cc of 0.1 m. of  $Cu(NO_3)_2$ . The degree of complexity is here much higher, since both the deposition potentials are considerably negative and that of bismuth becomes now replaced even by 200 millivolts more to the right than the deposition of copper.

It remained now to be investigated how far the other two depositions, viz. that of lead and of cadmium, are affected by the reagents, in which the deposition of copper and bismuth occurs separately. Fortunately the deposition potentials of both lead and cadmium are shifted by the same amount as that of copper, so that all four depositions can be followed on one curve well distinguished from each other.

Fig. 7 shows the four "waves" due to the deposition of the four elements from the first subgroup of sulphides in an acidic solution of citric acid (9.6 ccs 0.5 m. citric acid, 9.6 ccs 0.5 n. *NaOH* with 0.2 cc of 0.1 m.  $Bi(NO_3)_3$ , 0.1 m.  $Cu(NO_3)_2$ , 0.1 m.  $Pb(NO_3)_2$ , 0.1 m.  $Cd(NO_3)_2$ ).

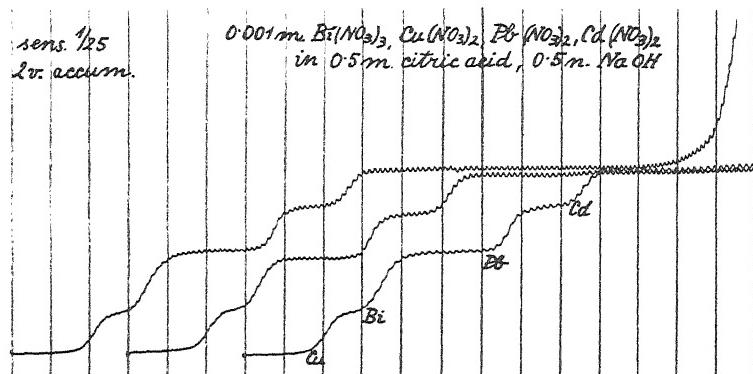


Fig. 7.

Solution 9.6 ccs 0.5 m. citric acid + 9.6 ccs 0.5 n. *NaOH* + 0.2 cc of 0.1 m.:  
 $Bi(NO_3)_3$ ,  $Cu(NO_3)_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Cd(NO_3)_2$ .

(Curve repeated three times.)

Still more separated are the deposition potentials on curves obtained from the mixtures in alkaline solutions. Fig. 8 was obtained under the most suitable conditions found in this investigation, viz. by electrolyzing a solution containing the millimolar concentrations of nitrates of bismuth, copper, lead and cadmium in a 9% solution

of Seignette salt. This solution is, of course, owing to hydrolysis of the tartrate, slightly alkaline. The potential of the mercury anode is in this solution about the same as that of a calomel electrode; this means that traces of copper deposit at the cathodic potential of — 0·14 v., bismuth at — 0·34 v., lead at — 0·60 v., cadmium at — 0·80 v. from the potential of the normal calomel electrode. This arrangement has also the advantage that hydrogen does not, during bubbling, reduce the very complex copper or bismuth ions to metals, as it is the case with ordinary chlorides.

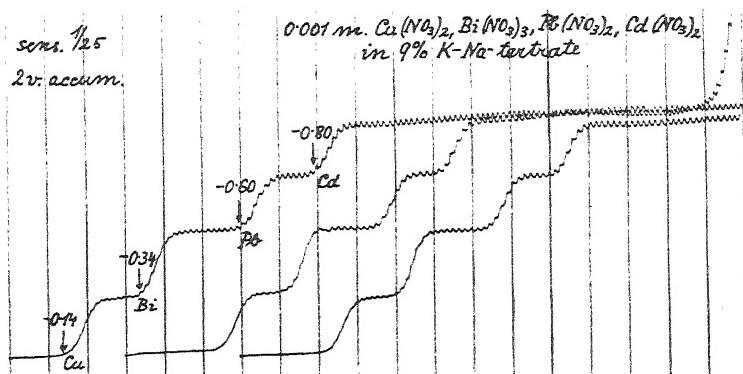


Fig. 8.

Solution: 19·6 ccs 9% Seignette-salt + 0·2 cc of 0·1 m.:  
 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .

(Curve repeated three times.)

The procedure may now be applied for qualitative and quantitative microanalysis of metals included in the analytical group of sulphides, which are precipitated from acidic solution but remain insoluble in the yellow ammonium sulphide solution. Silver and mercury has to be removed beforehand by a chloride solution. The solution of sulphides in nitric acid is neutralized by alkali hydroxide or carbonate and 10% of potassium-sodium tartrate is added; the solution is then freed from atmospheric oxygen and electrolyzed. It is advantageous to have the solution diluted by the 10% Seignette salt so as to keep the constituents in a smaller concentration than  $10^{-3}$  molar and use great sensitivity of galvanometer. For this aim it is suitable to drop the fairly concentrated solution of nitrates from a burette to the 10% Seignette salt solution until the waves appear distinctly enough to be measured as to their deposition potential and height.

Thus traces of  $10^{-5}$  gr.-eq. per litre can be estimated, 2 ccs of the solution being sufficient to carry out the electrolysis which may be repeated any number of times; this means 0.0006 milligram of Cu, 0.0014 mgr of Bi, 0.0020 mgr of Pb, 0.0012 mgr of Cd in the 2 ccs of solution. If the amount of the less noble constituents increase in this series ( $Cu < Bi < Pb < Cd$ ) analysis may be carried out, whatever be the relative proportions of concentrations; if, however the nobler constituents in this series prevail, e. g. Cu over Bi, Pb, Cd, the less noble constituents cannot be estimated, unless they amount to more than 2% of the nobler constituents.

*Attempts of a systematic analysis in the second subgroup, viz. that of arsenic, antimony and tin, have already been started by K. Kačírková<sup>5)</sup> and pursued by the present author. It has been ascertained that the combinations Sb and As, Sb and Sn, are easily analyzed polarographically from solutions acidified with hydrochloric acid (Fig. 9, 10), yet that the simultaneous presence of tin and arsenic does not allow to distinguish them, this being caused by the irreversible character of the first stage of electro-reduction of arsenic<sup>5)</sup> (viz. to the metallic state). A suitable agent, which would allow to distinguish polarographic waves obtained in the presence of all the three elements of this group, has to be sought for.*

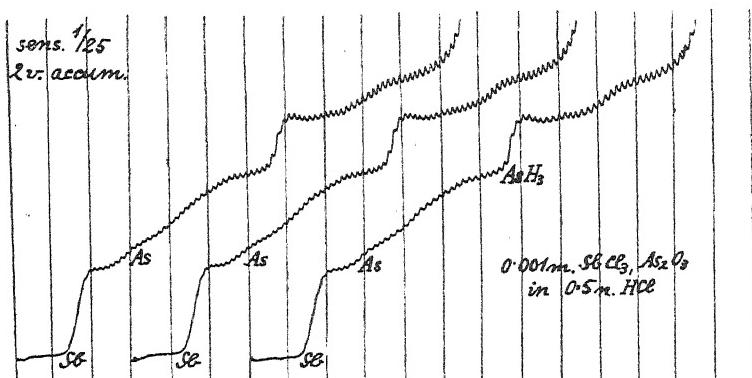


Fig. 9.

Solution: 11 ccs  $H_2O + 2$  ccs 5 n.  $HCl + 2$  ccs m.  $BaCl_2 + 2$  ccs 0.01 m.  $As_2O_3 +$   
+ 2 ccs 0.01 m.  $SbCl_3 + 1$  cc sol. of fuchsine.  
(Curve three times repeated.)

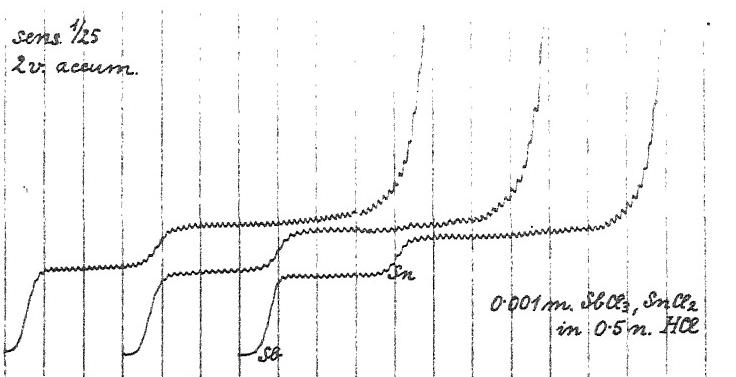


Fig. 10.

Solution: 10 ccs  $H_2O$  + 2 ccs 5 n.  $HCl$  + 2 ccs m.  $BuCl_2$  + 2 ccs 0.1 m.  $SnCl_3$  + 2 ccs 0.1 m.  $SbCl_3$  + 2 ccs sol. of fuchsine (Curve three times repeated.)

Finally, it may be mentioned that these investigations are based on the study of 120 polarograms, each with three curves, the research having been extended over a period of two Sessions.

The author is obliged to Professor J. Heyrovský under whose guidance these experiments have been carried out.

*Received May 28th, 1931.*

*The Physico-chemical Institute,  
Charles' University,  
Prague.*

### Summary.

In the search of a systematic simple polarographic analysis, by which as many as possible elements could be estimated qualitatively and quantitatively from one current-voltage curve, the author has found possible to estimate the elements of the first analytical subgroup of copper, bismuth, lead and cadmium.

The solution of these sulphides in nitric acid has to be neutralized by alkali and 10% of potassium-sodium-tartrate added; after driving out atmospheric oxygen in the usual polarographic manner, the solution is electrolyzed with the dropping mercury cathode arrangement. Thus obtained current-voltage curves show the presence of the elements by "waves" at the cathodic potentials of:  $Cu$  — 0.14 v.,  $Bi$  — 0.34 v.,  $Pb$  — 0.60 v.,  $Cd$  — 0.80 v. from the calomel zero. The tartrate complexes remove the coincidence of the simultaneous deposition of copper and bismuth; similarly act citrates.

It is advantageous to use solutions less concentrated than milli-normal. Traces of the above named elements down to  $10^{-5}$  gr.-equivalents per litre can be estimated, 2 ccs of the solution being sufficient. If the amounts increase in the series  $Cu < Bi < Pb < Cd$ , any proportion may be estimated; if the nobler elements prevail, the less noble can be determined only if they constitute more than 2% of the nobler ones. The precision of absolute estimation of each component is about 5%.

#### Literature.

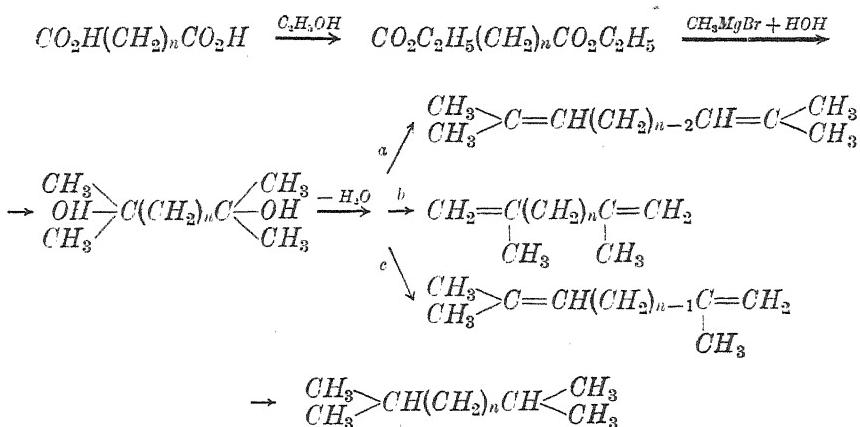
- <sup>1)</sup> J. Heyrovský: *Bull. Soc. Chim.* 41, 1224 (1927).
  - <sup>2)</sup> J. Heyrovský: *Trans. Faraday Soc.* 19, 692 (1924).  
M. Dobryszycki: *Collection* 2, 134 (1930).  
B. Schrager: *ibid.* 1, 275 (1929).
  - <sup>3)</sup> J. Heyrovský: *Phil. Mag.* 45, 303 (1923).
  - <sup>4)</sup> J. Heyrovský and S. Berezický: *Collection* 1, 19 (1929).
  - <sup>5)</sup> K. Kačírková: *ibid.* 1, 477 (1929).
  - <sup>6)</sup> N. V. Emelianova and J. Heyrovský: *Trans. Faraday Soc.* 24, 257 (1928).
-

## SYNTÈSE DU 2,11-DIMÉTHYLDODÉCANE ET DU 2,19-DIMÉTHYLEICOSANE

par S. LANDA et A. KEJVAN.

Dans le présent travail, nous tâchons encore de remplir les lacunes existant dans la série des paraffines supérieures solides, et cela par la préparation d'hydrocarbures qui, à la différence de ceux décrits dans notre mémoire antérieur,<sup>1)</sup> présentent une ramifications à l'un et l'autre bouts de la chaîne carbonée.

Le procédé de préparation était analogue à celui employé pour l'obtention de l'isoctododécane et de l'isotétracosane. Parti cette fois-ci des acides bibasiques, nous les avons transformés de la façon suivante:

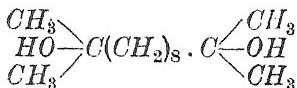


Tout comme chez les acides monobasiques, le bromure de méthylmagnésium réagissait tumultueusement avec l'éther du biacide mis en œuvre. Nous avons également pu constater que les oléfines à chaîne ramifiée aux deux bouts se laissent aisément séparer, au moyen d'alcool-éther, de l'hydrocarbure saturé.

## Partie expérimentale.

### I.

#### 2.11-Diméthyldodécane-diol.



Notre matière première était l'acide sébacique que nous préparions à partir de l'huile de ricin suivant les indications de Witt.<sup>2)</sup> Toutefois, la technique de cet auteur n'était pas suffisamment mise au point pour nous donner satisfaction, car elle ne donnait qu'un rendement de 10% environ d'acide sébacique. Comme il nous fallait opérer avec 1 kg environ de cette matière première, nous nous sommes efforcés d'améliorer le rendement. Nous avons, en effet, réussi à l'élever à 20%, et cela en procédant comme suit:

Dans une capsule en porcelaine on mélange 1 kg d'huile de ricin et 2 kg de soude caustique à 40%. Le savon solide est ensuite répandu sur du papier à filtrer pour qu'il dessèche au contact de l'air. Un tiers du savon ainsi séché est mis, avec 200 gr de potasse en grains, dans un ballon de 5 litres de capacité, dont la moitié supérieure est isolée à l'aide d'une ficelle d'amiante. On commence par chauffer à petite flamme. Dès que le savon est devenu mou, on renforce le feu de manière telle que non seulement le fond du ballon, mais encore ses parois, se trouvent léchés par les flammes, en évitant toutefois de porter au rouge le fond du ballon.

Aussitôt qu'on observe un dégagement de vapeurs d'alcool caprylique, on mélange le contenu du ballon par une tige en fer, et on applique le réfrigérant. Toutes les 20 minutes, on écarte les brûleurs, et l'on mélange de la manière indiquée. Vers la fin, il ne passe plus que peu d'alcool caprylique, de sorte que, pour ne pas torréfier la masse, on fait mieux d'opérer sans réfrigérant, tout simplement dans une hotte à bon tirage.

Cette disposition permet de bien observer la couleur de la masse réactionnelle: aussitôt qu'elle a tendance à devenir brune, on retire les brûleurs et, au besoin, on refroidit les parois extérieures du vase. La masse ne doit jamais noircir, car dans ce cas le rendement en acide sébacique s'en trouve affecté, sans parler des difficultés que présente alors la purification du produit. La masse réactionnelle est enfin dissoute dans l'eau et additionnée d'acide chlorhydrique brut. Il se sépare de l'acide sébacique presque blanc qu'on purifie par cristallisation réitérée dans l'eau bouillante.

130 gr d'éther éthylique d'acide sébacique ( $1\frac{1}{2}$  mol.), passant entre 172 et 173° sous 10 mm de mercure, dissous dans un demi-litre environ d'éther absolu, sont ajoutés par gouttes à une solution de bromure de méthylmagnésium préparée à partir de 100 gr de magnésium métallique (quantité théorique: 48·6 gr). On refroidit, surtout au début, par de la glace. La réaction terminée, on chasse une partie du solvant par distillation, on ajoute, toujours en refroidissant énergiquement par de la glace, d'abord de l'eau, puis de l'acide sulfurique dilué (1 : 5). La solution débarrassée de son éther par distillation, abandonne le glycol formé. Malgré l'excès (presque double de la quantité théorique) de magnésien, presque 21% d'éther sébacique échappent à la réaction. Après l'avoir éliminé par de la potasse alcoolique, on obtient 70 gr de glycol qui reste à l'état liquide même à 10° au-dessous de zéro.

### 2.11-Diméthyldodécadiène.

Lorsqu'on distillait le dodécane-diol sous 100 mm de mercure, le produit passait à 169° et ne renfermait, d'après la détermination de l'indice d'iode, que 57·2% de dioléfine. L'augmentation de la pression à 200 mm de mercure n'ayant pas suffi pour obtenir une déshydration intégrale, nous avons décidé d'opérer la distillation sous la pression atmosphérique.

Dans ces conditions (à 760 mm de mercure) le produit de réaction passait entre 239 et 241°. Il formait un liquide incolore, ne se prenant pas à 10° au-dessous de zéro. Sa densité était de 0·8107.

Rendement: 60 gr.

Indice d'iode: Trouvé . . . . . 257·5.

Calculé pour  $C_{14}H_{26}$  261·4.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·1649 gr,  $CO_2$  0·5223 gr,  $H_2O$  0·1980 gr.

$C_{14}H_{26}$ : Trouvé C 86·38%, H 13·35%.

Calculé C 86·45%, H 13·54%.

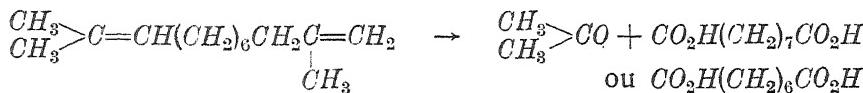
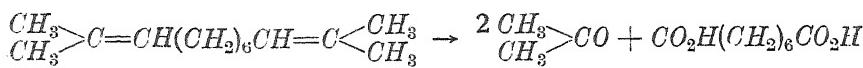
Ainsi que le fait voir le schéma page 367 le 2.11-diméthyldodécane-diol peut donner naissance à 3 dioléfines qui sont: le 2.11-diméthyl-dodécadiène 2.10, le 2.11-diméthyl-dodécadiène 1.11, le 2.11-diméthyl-dodécadiène 1.10. L'allure de la distillation ne permettait pas de conclure à la présence de plusieurs isomères, car le point d'ébullition était assez net.

La question de savoir lequel des isomères possibles a pris naissance est compliquée. Nous avons essayé d'y répondre en soumettant notre produit à une scission par oxydation chromique.

*Oxydation chromique.* — La dose d'acide chromique a été choisie de manière à pousser l'oxydation jusqu'à la formation d'acides (50 gr de  $CrO_3$  dans 300 cc. d'acide acétique anhydre pour 30 gr de dioléfine).

L'oxydation est facile, le liquide entre spontanément en ébullition. Parmi les produits nous avons pu saisir l'acétone, l'oxyde de carbone. le gaz carbonique, et une fraction huileuse.

La mise en évidence de l'acétone prouve la présence d'une des oléfines isomères à double liaison sur la chaîne principale, soit du diène 2.10, soit du diène 1.10 :



Le rendement en acétone ne dépassait pas quelques dizièmes de pourcent.

Il est intéressant que malgré le grand excès d'acide chromique le  $\frac{1}{6}$  de la dioléfine soit resté inattaqué. Après l'écartement de l'acide acétique par la vapeur d'eau, il restait une huile épaisse verte qui a été débarrassée des sels de chrome par ébullition avec de l'acide chlorhydrique étendu. Elle s'est dissoute intégralement dans une solution diluée de carbonate de potassium. La solution limpide a séparé par acidification une huile jaunâtre qui a été desséchée d'abord, puis distillée dans le vide. Le distillat incolore ne se solidifiait pas à  $-15^\circ$ . Vu que ce produit était formé par un acide et que les acides saturés à point d'ébullition si élevé sont solides, nous avons été amenés à penser qu'il s'agit là d'un acide incomplet. C'est ce que la détermination de l'indice d'iode a confirmé.

Indice d'iode (Hanuš) :

Trouvé 134·5.

Calculé pour  $C_{11}H_{20}O_2$  137·8, pour  $C_{12}H_{22}O_2$  128·2.

Nous avons, de plus, préparé le sel d'argent. En voici l'analyse :

Substance : 0·1866 gr, Ag 0·0630 gr.

Trouvé Ag 33·7%.

Calculé pour  $C_{11}H_{19}O_2Ag$  36·82%.  
 $C_{12}H_{21}O_2Ag$  34·24%.

Étant donné que nous n'avons pu purifier notre acide par cristallisation, et que sa quantité peu considérable ne permettait pas sa rectification, nous l'avons soumis à l'oxydation nitrique : A l'acide

incomplet on ajoutait avec précaution (refroidissement et agitation énergique) de l'acide azotique dilué. Après cela, le liquide a été concentré au bain-marie. Il sépara des cristaux qui, après plusieurs recristallisations dans l'eau, fondaient constamment à 133°, ce qui est le point de fusion de l'acide sébacique.

Titrage:

Substance: 0·2588 gr, consommation de  $NaOH$  n/10 26·2 cc.

Poids moléculaire trouvé . . . 197·7.

          >          >       de  $C_{10}H_{18}O_4$  202·14.

Sel d'argent:

Substance: 0·3692 gr, Ag 0·1912 gr.

$C_{10}H_{16}O_4 \cdot 4g_2$ : Calculé Ag 51·88%.

Trouvé Ag 51·79%.

La formation de l'acide sébacique dans l'oxydation du produit dénote la présence de l'acide 2-méthyl-undécène-1-oïque, et cet acide celle du 2,11-diméthyldodécadiène-1,11.

*Oxydation nitrique.* — L'oxydation directe de la dioléfine par l'acide azotique très dilué, suivant le procédé signalé plus haut, donne, elle aussi, de l'acide sébacique, et cela avec un très bon rendement.

*Oxydation au permanganate.* — Elle a été effectuée en milieu alcalin: A 20 gr de dioléfine on ajoutait à froid une solution saturée de  $KMnO_4$  jusqu'à ce que l'hydrocarbure fût entré en solution et la teinte du permanganate persistât.

Une partie du liquide obtenu a été distillée, le distillat renfermait de l'acétone.

Après l'expulsion de la totalité de l'acétone, on introduisit du gaz sulfureux jusqu'à décoloration. Il s'est séparé une huile légère (12 gr environ) insoluble dans le carbonate de potassium, mais fournissant avec une solution saturée de sulfite acide de sodium de beaux cristaux d'un composé d'addition duquel une solution de potasse carbonatée mettait en liberté une huile distillant entre 252 et 257° sous 30 mm de mercure. Le produit réagissait avec la phénylhydrazine sans toutefois donner de produit cristallisé.

L'oxydation nitrique a donné un mélange de biacides parmi lesquels seul l'acide sébacique a pu être identifié. C'est que la séparation des biacides est fort difficile si l'on ne dispose que de peu de matière.

La formation d'une quantité considérable d'acide sébacique dans l'oxydation soit directe de l'hydrocarbure, soit en passant par l'acide

incomplet ou par la cétone, fait voir que la déshydratation du 2.11-diméthyldodécane-diol engendre principalement le 2.11-diméthyl-dodécadiène-1.11, tandis que les autres isomères possibles ne sauraient se former qu'en traces.

Voici la viscosité absolue du 2.11-diméthyldodécadiène aux diverses températures :

Température	Poids spécifique	Viscosité absolue
0° . . . . .	0·8220 . . . . .	0·03095 gr, cm <sup>-1</sup> , sec <sup>-1</sup>
10° . . . . .	0·8148 . . . . .	0·02240 >
20° . . . . .	0·8066 . . . . .	0·01727 >
30° . . . . .	0·7992 . . . . .	0·01418 >
40° . . . . .	0·7932 . . . . .	0·01195 >
50° . . . . .	0·7869 . . . . .	0·01019 >
60° . . . . .	0·7798 . . . . .	0·00894 >
70° . . . . .	0·7725 . . . . .	0·00785 >
80° . . . . .	0·7653 . . . . .	0·00700 >
90° . . . . .	0·7581 . . . . .	0·00626 >
99° . . . . .	0·7437 . . . . .	0·00558 >

Le produit fixe rapidement le brome en donnant un tétrabromure, ainsi que le fait voir l'analyse:

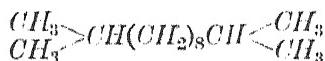
Substance: 0·2438 gr, AgBr 0·3651 gr.

$C_{14}H_{26}Br_4$ : Calculé Br 62·22%.

Trouvé Br 63·61%.

A la distillation, même sous vide, il y a perte d'acide bromhydrique.

### 2.11-Diméthyldodécane.



Il a été obtenu par hydrogénéation des dioléfines correspondantes à la température ordinaire, en milieu éthétré, avec emploi de noir de platine comme catalyseur. Nous avons également essayé d'opérer l'hydrogénéation en phase liquide au moyen de nickel, mais la fixation d'hydrogène n'était ici que fort lente: au cours de 50 heures 30% ont subi l'hydrogénéation, tandis qu'avec le noir de platine la réaction était terminée en 9 heures. 25 gr de dioléfine ont consommé 4·5 litres d'hydrogène.

Après l'écartement du solvant par distillation il restait un liquide incolore, passant à 117° sous 13 mm de mercure.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·1727 gr,  $CO_2$  0·5366 gr,  $H_2O$  0·2357 gr.

$C_{14}H_{30}$ : Trouvé  $C$  84·74%,  $H$  15·16%.

Calculé  $C$  84·75%,  $H$  16·25%.

Voici maintenant les propriétés du 2,11-diméthylidodécane:

Point de solidification — 8·5°.

Viscosité aux diverses températures:

Température	Poids spécifique	Viscosité absolue
0°	0·7820	0·02608
10°	0·7751	0·01945
15°	0·7721	—
20°	0·7691	0·01549
30°	0·7622	0·01205
40°	0·7553	0·01021
50°	0·7484	0·00854
60°	0·7415	0·00724
70°	0·7345	0·00632
80°	0·7276	0·00554
90°	0·7207	0·00492
99°	0·7138	0·00439

Réfraction et dispersion:

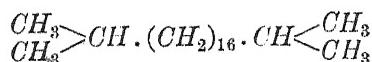
$$n_a^{13·55} = 1·42816, \quad n_D^{13·85} = 1·43023, \quad n_\beta^{13·70} = 1·43665, \quad n_r^{13·65} = 1·44033.$$

	$M_a$	$M_D$	$M_\beta - M_a$	$M_r - M_a$
$C_{14}H_{30}$ : Trouvé	66·53	66·88	1·13	1·63
Calculé	66·55	66·84	1·03	1·66

Chaleur de combustion à volume constant 10797 cal. D'où la chaleur moléculaire à volume constant 2140 cal.

II.

2.19-Diméthyleicosane.

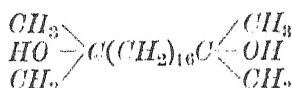


Nous partions ici de l'éther diéthylique de l'acide *n*-hexadécane-dioïque que nous préparions par électrolyse de l'éther éthylo-potassique de l'acide sébacique:



Nous avons essayé d'obtenir le dit éther éthylopotassique, d'une part, suivant la méthode décrite par E. Fourneau et Sabetay,<sup>3)</sup> d'autre part, suivant le procédé Crum, Brown et Walker.<sup>4)</sup> Ce dernier nous a donné de meilleurs résultats. Le premier procédé n'a fourni, en effet, que 4·2 p. d'éther diéthylique d'acide *n*-hexadécane-dioïque pour 100 p. d'éther d'acide sébacique, alors que le second en donnait 11%, c'est-à-dire presque le triple. Les rendements s'entendent sans tenir compte de l'acide sébacique régénéré.

### 2.19-Diméthyleicosane-diol.



Sa préparation est analogue à celle du diméthyldodécane-diol. Bien que le magnésien ait été employé en quantité double de la théorie, 7% d'éther initial ont échappé à la réaction.

Après le dédoublement par l'eau et l'acide sulfurique, le glycol formé s'est séparé à l'état cristallisé, mais, chose curieuse, plus tard il n'a plus été possible de le faire cristalliser.

### 2.19-Diméthyleicosadiènes.

La déshydratation du diméthyleicosane-diol s'effectue plus facilement que celle du diméthyldodécane-diol. En effet, la totalité de l'eau réactionnelle se détache en une seule distillation sous 158 mm de mercure.

Le produit formé passe, sans résidu, entre 264 et 266°.

Indice d'iode:

Substance 0·1626 gr. Trouvé 171·6.  
Calculé 165·7.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·1644 gr,  $CO_2$  0·5179 gr,  $H_2O$  0·2062 gr.

$C_{22}H_{42}$ : Trouvé  $C$  85·91%,  $H$  13·92%.  
Calculé  $C$  86·18%,  $H$  13·82%.

Le produit constitue un liquide de poids spécifique 0·8201 à 15°, incolore, présentant une fluorescence bleuâtre; le point de solidification est à 0°. Sous 21 mm de mercure, le corps distille entre 239·5 et 240·5°.

### Viscosité aux diverses températures:

Température	Poids spécifique	Viscosité absolue
10°	0·8245	0·05438
20°	0·8177	0·03972
30°	0·8110	0·03015
40°	0·8043	0·02372
50°	0·7976	0·01920
60°	0·7909	0·01576
70°	0·7832	0·01318
80°	0·7764	0·01124
90°	0·7696	0·00972
99°	0·7636	0·00871

*Scission du diène.* — Elle a été effectuée pour élucider la nature du produit, étant donné que la déshydratation du 2,19-diméthyl-eicosane-diol peut fournir 3 diènes isomères. Pour opérer l'oxydation, nous nous sommes adressés à l'acide chromique:

A 20 gr de dioléfine dissous dans 200 cc. d'acide acétique anhydre et portés à l'ébullition, on introduisait par gouttes 80 gr de  $CrO_3$  dans 500 cc. de même acide acétique, c'est-à-dire presque 5 fois la quantité nécessaire pour atteindre la scission en acides. Les produits volatils étaient recueillis, d'une part, dans une solution de sulfite acide de sodium, d'autre part, sur l'eau.

Les produits suivants ont été saisis:

L'acétone, l'oxyde de carbone, l'anhydride carbonique, des biacides. Ces derniers se sont déposés par refroidissement de la solution acétique sous forme d'une masse friable colorée en vert par les sels de chrome. Pour se débarrasser de ces derniers, elle a été successivement extraite par  $HCl$  étendu, dissoute dans  $K_2CO_3$ , puis reprécipitée par  $HCl$ , et ces opérations ont été réitérées jusqu'à disparition de la teinte verte. La recristallisation dans l'alcool et l'acétone a fourni des cristaux fusibles à 110°.

Ce point de fusion restait presque fixe, mais le microscope n'en révélait pas moins la présence de deux sortes de cristaux. Dans l'éther et le benzène froids le produit était difficilement soluble, ce qui est caractéristique de l'acide octadécane-dioïque. Par des cristallisations répétées dans le benzène bouillant le point de fusion s'est enfin élevé jusqu'à 115—118°, ce qui correspond au dit biacide (118°).

Analyse:

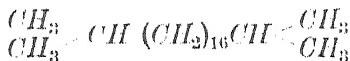
Substance: 0·1416 gr, consommation de  $NaOH$  n/10 8·9 cc.

Poids moléculaire trouvé . . . 318·2.

" , , de  $C_{18}H_{34}O_4$  314·37.

La déshydratation du diol initial fournit donc au moins deux 2,19-diméthyleicosadiènes isomériques.

### 2.19-Diméthyleicosane.



Il a été obtenu en hydrogénant les 2,19-diméthyleicosadiènes par l'hydrogène de pression ordinaire en présence de noir de platine comme catalyseur. La fixation d'hydrogène ne s'effectuait que fort lentement et n'était pas quantitative. A en juger par l'indice d'iode, 17% de dioléfine ont échappé à l'hydrogénéation et ont résisté même après réactivation du catalyseur. Nous avons donc été obligés de séparer la dioléfine et la paraffine de la manière décrite antérieurement, c'est-à-dire par dissolution dans un mélange de 2 p. d'éther et 1 p. d'alcool et refroidissement modéré. Il se séparait de menus cristaux dont l'indice d'iode n'était plus que 6·6. En répétant cette opération on a fini par obtenir la paraffine pure, exempte d'oléfine.

Recristallisé dans le benzène, le produit fondait à 41°.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·1540 gr,  $CO_2$  0·4803 gr,  $H_2O$  0·2033 gr.

$C_{22}H_{46}$ : Trouvé C 85·05%, H 14·76%.

Calculé C 85·06%, H 14·94%.

Voici encore quelques constantes du corps:

Température	Poids spécifique	Viscosité absolue
41°	0·7816	0·03535 $cm^{-1}$ , gr, sec <sup>-1</sup>
50°	0·7757	0·02811
60°	0·7691	0·02245
70°	0·7626	0·01819
80°	0·7561	0·01512
90°	0·7496	0·01267

Chaleur spécifique à volume constant 10.770 cal., d'où chaleur spécifique moléculaire à volume constant 3.333 cal.

*Institut des Combustibles  
à l'École Polytechnique tchèque de Prague  
(Tchécoslovaquie).*

### Bibliographie:

<sup>1)</sup> Collection 1930, II, 520.

<sup>2)</sup> Ber. 7, 220.

<sup>3)</sup> Bull. Soc. Chim. 1930, 45, 834.

<sup>4)</sup> Annalen 261, 123.

## NEW BOOKS.

A. Hamsík: *Lékařská chemie. Učebnice pro mediky a příručka pro lékaře.* Praktikum. (Medical Chemistry. A text-book for medical students and a manual for physicians. A laboratory guide.) Edited with support of the Czechoslovak Ministry of public instruction. Prague 1931, pp. 359 Kč 85:-.

Professor Hamsík's book is the first laboratory manual for medical students printed in Czech language. It differs from the many known foreign text-books of similar type considerably in several respects, especially as to the division, the extent and the selection of suitable parts of the subject. The manuals for medical students are confined generally to the description of simple qualitative analysis, of the main methods of volumetric analysis, of the reactions on important organic compounds and of the most current chemico-physiological investigations. Hamsík's text-book has apparently a wider scope, containing besides the above mentioned parts two more chapters, one on the forensic chemistry and the other on the chemistry of foods. The methods described in these chapters are, it is true, of minor importance for a medical student or a physician, but it is very important, especially for an official physician, that he should be informed about them.

In dealing with the inorganic, organic and physiologico-chemical parts of the subject the author was lead mainly by requirements of a clinical chemical laboratory. In the inorganic part qualitative and quantitative analysis (volumetric and gravimetric) is treated. In the gravimetric part besides the main rules of weighing on a macro-, as well as on a micro-balance several simpler instances of gravimetric analysis are given. This introduction to gravimetric analysis, which is sometimes neglected in instructing medical students, is very valuable for a medical man, because the knowledge of the principles of gravimetric analysis is indispensable in many clinical investigations. With equal respect to clinical practice there are described in this part of the book also various physico-chemical methods often applied by a physician, as colorimetry, nephelometry, refractometry, electrochemical methods, etc.

In the physiological part the subject is treated very fully. There are mentioned methods of testing on and estimating substances occurring under normal and pathological conditions in materials from animal bodies. This part is divided into chapters dealing with animal ashes, blood, cerebrospinal fluid, transsudations and exsudations, contents of stomach and of duodenum, gall, stool and urine.

Here the author has succeeded within a comparatively narrow compass to exhaust the subject fully. This was made possible by a careful and critical choice of the most reliable methods and by a concise and clear exposition. Professor Hamsík's book is thus not only a text-book of practical chemistry for medical students, but also a very complete and trustworthy manual for physicians and clinical laboratories.

O. Wagner.

J. Milbauer and F. Slavík: *Nerostné suroviny, jich úprava a zpracování.* (Mineral raw materials, their dressing and working up.) Chemická technologie, vol. I., No 4. Published by the Československá společnost chemická. Editor prof. inž. Jos. Hanuš. Praha 1929. Pp. 349, 73 figs. —

This is the fourth volume of the first (inorganic) division of the great Chemical Technology edited by the Czechoslovak Chemical Society.

In the preface the authors emphasize the appropriateness of treating the subject indicated in the title in a separate volume, because the mineral raw materials and their properties are generally dealt with only inadequately within the compass of an inorganic chemical technology. The special technology of inorganic chemicals is therefore deferred to another volume in which the knowledge of the properties of natural raw materials from the mineralogical point of view, as well as that of their dressing and first working up, is already supposed. This leads, of course, to a considerable simplification of treatment of the matter in the special part of the subject.

The names of the joint authors, of whom the first is professor of inorganic chemistry in the Faculty of Chemico-technological Engineering of the České vysoké učení technické and the other professor of mineralogy in the Faculty of Science of the Charles' University of Prague, are a guaranty of a thorough and original treatment. As may be expected, a special consideration is given to the conditions prevailing in the Czechoslovak republic, which is best reflected in the detailed statements of mineral finding-places in this country and of statistical data concerning the import and export of mineral raw materials into and from Czechoslovakia.

The disposition of the matter is mainly on the lines usual in inorganic chemistry with obvious exceptions following from mineralogical as well as from technological reasons (kaolin e. g. is rightly treated with minerals containing silicium (sub-heading : silicates) instead with the aluminium salts, to which it chemically also belongs).

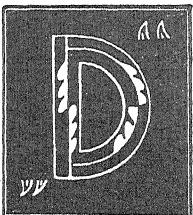
The chapters of the book have following headings: Air. Water. Sulphur. Natural raw materials containing phosphorus. Arsenic and its ores. Antimony and its ores. Bismuth and its ores. Raw materials containing boron. Carbon. Organic minerals. Minerals containing silicium. Tin minerals. Titanium minerals. Zircon. Thorite and thorianite. Sodium salts. Potassium salts. Caesium raw materials. Magnesium minerals. Calcium minerals. Strontium minerals. Barium minerals. Aluminium minerals. Pyrites. Ores and ore deposits. Finding-places of minerals from the geochemical point of view.

The treatment is very full and no serious omissions could be detected. The book is profusely illustrated with diagrams and plates, for a great part original, especially when related to industries flourishing in Czechoslovakia. The reviewer calls a particular attention to the beautiful photos representing the kaolin mine in Horní Bříza (near Plzeň), the views from the kaolin factory in Chodov (near Karlovy Vary), where the china clay is purified electro-osmotically, and from the modern salt-works in Prešov (East Slovakia).

If a criticism is allowed, in view of the general excellence of the book, the reviewer would recommend for a future edition to give as melting points of minerals the values determined on substances of the highest purity, as they represent the upper limits, since the melting points of impure minerals, measured moreover often by wholly inadequate methods, are no true constants. For rock-salt e. g. a value of 776° is given, whereas the true melting point of the pure substance is 800° C.

A. Šimek.

Produits chimiques  
pour recherches  
scientifiques:  
Oxyde de butyle  
normal (éther bu-  
tylique normal)  
pur, point d'ébul-  
lition 138-140°; ab-  
solument pur, distillé sur  
du sodium, pour la prépara-  
tion du réactif de Grignard.  
Excellent solvant pour tra-  
vaux organiques.



Organic chemicals  
for scientific rese-  
arch: di-*n*-butyl-  
oxide (*n*-butyl  
ether) pure of  
b. p. 138-140 C°;  
purest, distilled  
over sodium, suitable for  
preparation of Grignard's  
reagent, excellent solvent  
for organic work.

---

ING. GOTTHARD J. DŘÍZA,  
PRAGUE-II., CHARVÁTOVA 3. TEL. No. 314-84



## SOCIÉTÉ DE MINES ET FORGES

DIRECTION GÉNÉRALE: PRAGUE II., LAZARSKÁ 7

### USINES SIDÉRURGIQUES:

TŘINEC: Hauts fourneaux. Aciéries. Laminoirs. Fon-  
daries. — KARLOVA HUŤ: Laminoirs de tôles et  
plaques, construction de ponts. — BOHUMÍN: Usines  
à fil de fer. — MALÁ MORÁVKA: Usines à chaînes.

### MINES HOUILLIÈRES ET USINES À COKE

dans le bassin de Moravská Ostrava.

CZECHOSLOVAK STATE MINING AND SMELTING  
ESTABLISHMENTS.

**Central Czechoslovak State Selling Department  
for Mining and Metallurgical Products**

(Státní prodejna báňských a hutnických výrobků)

**PRAGUE II., VÁCLAVSKÉ NÁM. 72.**

Telephone: 36751, 36752.

Telegrams: Stapro Praha.

is able to deliver

**From The State Mines at Příbram:**

lead products, all types of lead tubing and plates; iron and steel wire ropes, both untreated and zincplated; litharge; lead and silver.

**From The State Management in Jáchymov (St. Joachimsthal):**

radium preparations and uranium colours. Radium sulphate is filled into needles or cellules, which are kept in tubes or other radiophores; Radium chloride is the suitable source for emanation. The state guarantees for the estimation of samples, controlled both in the state factory as well as in the State Radiological Institute, which issues certificates as to the content of radium. Full information to be obtained at the Ministerstvo Veřejných Prací (Ministry of Public Works), Odbor VII. (Central Administration of State Mines & Smelting Works).

**From The State Salines in Prešov:**

finest crystallized common salt (vacuum salt).

**From The State Mines in Slatinské Doly:**

Table salt, common salt and rock salt for cattle.

**From The Iron and Steel Works in Podbrezová, Slovakia:**  
oxygen in cylinders of our own make; other cylinders also filled.  
Tenders invited for any of the above articles.

All information given by the

**CZECHOSLOVAK DEPOT for MINING and SMELTING  
PRODUCTS, Prague II., Václavské nám. 72.**

Lignite from the Czechoslovak State collieries in Most (Brüx) and black coal from the Wenceslas mine in Poruba delivered by the

**CENTRAL COAL DEPOT OF THE STATE MINES  
(Ústřední prodejna uhlí ze státních dolů), PRAGUE II., Lützowova ul. 8.**

Telephone: 35477, 35478, 21425.

Telegrams: Státouhlí—Praha.

# COLLECTION DES TRAVAUX CHIMIQUES DE TCHÉCOSLOVAQUIE

## OF CZECHOSLOVAK CHEMICAL COMMUNICATIONS

RÉDIGÉE ET PUBLIÉE EDITED AND PUBLISHED  
PAR BY

E. VOTOČEK & J. HEYROVSKÝ

Sous le patronage de la      Under the patronage of the

REGIA  
SOCIETAS SCIENTIARUM BOHEMICA

1931

ANNÉE III YEAR

No. 8-9

AOÛT=SEPTEMBRE

AUGUST=SEPTEMBER

PRAGUR

Tiskárna »Politika«

PUBLICATION MENSUELLE  
SUBVENTIONNÉE PAR LE MINISTÈRE  
DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE DE LA  
RÉPUBLIQUE TCHÉCOSLOVAQUE.

PUBLISHED MONTHLY  
WITH THE AID OF THE  
BOARD OF EDUCATION OF THE  
CZECHOSLOVAK REPUBLIC

## TABLE DES MATIÈRES: - CONTENTS:

A. JÍLEK et V. VICOVSKÝ: Contribution au dosage, au moyen de l'hydrate d'hydrazine, du fer en présence du manganèse . . . . .	p. 379
I. ŠLENDYK: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. — Part XXI. — Limiting currents of electrodeposition of metals and of hydrogen . . . . .	p. 385
R. BRDIČKA: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. — Part XXII. — A study of hydrolysis of cobaltous chloride . . . . .	p. 396
J. PRAJZLER: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. — Part XXIII. — Simultaneous estimation in the groups iron, chromium, aluminium and nickel, cobalt, zinc, manganese . . . . .	p. 406
J. HEYROVSKÝ et E. VASCAUTZANU: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. — Part XXIV. Disappearance of adsorption currents at the electrocapillary zero potential . . . . .	p. 418
V. VESELY et F. ŠTURSA: Sur la préparation du 1,5 et du 1,8-diméthynaphtalène . . . . .	p. 430
E. VOTOČEK et F. VALENTIN: Observations variées sur les hydrazone et osazones sucrées . . . . .	p. 432
V. VESELY et A. MEDVEDEVA: Sur la préparation du 2,8-diméthyl-naphtalène . . . . .	p. 440
V. VESELY et J. KAPP: Sur les dihydrodérivés du 1, et du 2-méthynaphtalène . . . . .	p. 448
J. ŠMÍDA: Bibliographie des publications chimiques tchécoslovaques. -- Bibliography of czechoslovak chemical publications . . . . .	p. 456
LIVRES NOUVEAUX: FRAN BUBANOVIC: Kemija. (Chimie.) . . . . .	p. 463

## COLLECTION

des travaux chimiques de Tchécoslovaquie of Czechoslovak chemical communications

Rédacteurs et éditeurs: Editors and Publishers:

**E. VOTOČEK & J. HEYROVSKÝ,**  
professeur de Chimie organique à l'Ecole  
Polytechnique tchèque Professor of Physical Chemistry, Charles  
University

Prague II, Trojanova 13. Prague II, Albertov 2030.  
Tchécoslovaquie. Czechoslovakia.

## CONTRIBUTION AU DOSAGE, AU MOYEN DE L'HYDRATE D'HYDRAZINE, DU FER EN PRÉSENCE DU MANGANESE

par A. JÍLEK et V. VICOVSKÝ.

L'un des principes sur lesquels on peut fonder la séparation du fer d'avec le manganèse est la valeur inégale des produits de solubilité de l'hydroxyde ferrique d'une part et de l'hydroxyde de manganèse d'autre part. Pour le premier ce produit est  $L_{Fe(OH)_3} = 10^{-36}$ , alors que pour le second il est seulement  $L_{Mn(OH)_2} = 4 \times 10^{-14}$ .<sup>1)</sup> L'hydroxyde ferrique, étant de nature plus électronégative que l'hydroxyde de manganèse, se sépare entre les limites  $pH = 3-7$ , tandis que ce dernier le fait seulement dans l'intervalle  $pH = 8.4-10$ . Il en résulte que, si le commencement de la précipitation de l'hydroxyde ferrique rentre dans le milieu faiblement acide, celui de l'hydroxyde de manganèse a lieu seulement en milieu alcalin. Par conséquent, la précipitation de l'hydroxyde de manganèse exige une concentration en ions  $OH^-$  plus considérable que celle de l'hydroxyde ferrique. Si on emploie pour la précipitation des deux hydroxydes une base faible dont on peut choisir la concentration en  $OH^-$  de telle manière qu'elle suffise pour l'obtention du produit de solubilité de l'hydroxyde ferrique mais non pour celui de l'hydroxyde de manganèse, il se sépare uniquement le premier hydroxyde. Pour une telle précipitation on peut se servir de l'ammoniaque, base faible dont la concentration en ions hydroxyle se laisse diminuer par addition d'un sel d'ammonium suffisamment ionisé. Mais ce procédé, encore qu'il supprime la précipitation de l'hydroxyde de manganèse, ne saurait empêcher la formation du bioxyde de manganèse hydraté, moins soluble celui-ci, qui, dans une telle solution, prend naissance sous l'action de l'oxygène de l'atmosphère. Or, si à la place de l'ammoniaque on use, en présence d'un sel d'ammonium,<sup>2)</sup> de l'hydrate d'hydrazine, qui est une base plus faible que l'ammoniaque et jouit de plus de propriétés réductrices, on évite non seulement la précipitation

<sup>1)</sup>  $p_{L_{Fe(OH)_3}} = 36$ ,  $p_{L_{Mn(OH)_2}} = 13.4$ . Sackur et Fritzmann.

<sup>2)</sup> Sans addition de sel d'ammonium le sel manganéux n'est précipité qu'incomplètement.

de l'hydroxyde de manganèse, mais encore celle du b oxyde de manganèse hydraté. Dans ces conditions, seul le sel de manganèse est précipité, ce qui permet de réaliser une séparation quantitative du fer d'avec le manganèse.

L'hydrate d'hydrazine exerce de plus une influence favorable sur la nature de l'hydroxyde ferrique, qui en milieu hydrazinique se sépare à l'état pulvérulent, alors qu'il est volumineux et riche en eau dans le cas de la précipitation à l'ammoniaque. La forme pulvérulente présente l'avantage de ne pas retenir de sels et de se laisser facilement laver. Seulement, pour que la précipitation de l'hydroxyde ferrique par l'hydrate d'hydrazine soit quantitative, ce dernier ne doit pas faire subir au sel ferrique une réduction partielle en sel ferreux. Si cela était, le produit de solubilité de l'hydroxyde ferreux ( $p_H = 5.5 - 8.5$ ) se rapprocherait en effet trop du produit de solubilité de l'hydroxyde de manganèse.<sup>3)</sup> Une telle réduction de  $Fe^{+++}$  en  $Fe^{++}$  sous l'action de l'hydrate d'hydrazine a aisément lieu en milieu acide si ce dernier, en solution étendue, est introduit par gouttes dans une solution trop acide de sel ferrique. Dans ce cas, une partie du sel ferrique subit la réduction avant que l'hydrazine puisse neutraliser l'acidité. Pour empêcher cette réduction, il faut d'abord neutraliser la solution acide du sel ferrique par de l'ammoniaque diluée, jusqu'à coloration jaune du rouge méthyle ( $p_H = 4.4 - 6.2$ ), puis ajouter d'un seul coup un excès modéré d'hydrate d'hydrazine. Lors de la neutralisation du mélange de sel ferrique et de sel de manganèse, s'il se forme un précipité d'hydroxydes, il faut le mettre en solution par addition prudente d'acide dilué, parce que pendant l'addition ultérieure de l'hydrate d'hydrazine, même en présence de sel d'ammonium, l'hydroxyde supérieur de manganèse retenu par l'hydroxyde ferrique n'entrerait plus en solution.

L'hydrate d'hydrazine fut déjà mis à profit par E. Schirm<sup>4)</sup> pour transformer l'hydroxyde ferrique volumineux, tel qu'il se précipite par un excès d'ammoniaque, en hydroxyde pulvérulent dans le but de faciliter la séparation de  $Fe^{+++}$  d'avec  $SO_4^{--}$ . Le même auteur essaya encore de séparer le fer d'avec le zinc au moyen de l'hydrate d'hydrazine, mais sans succès, et mit en évidence la possibilité de séparer par ce réactif le fer d'avec le manganèse, le nickel et le cobalt.

Autant que nous avons pu certifier dans la littérature, cette séparation n'a toutefois pas été effectuée jusqu'à présent.

<sup>3)</sup>  $K_{Fe(OH)_3} = 1.64 \times 10^{-14}$  E. Müller;  $K_{Mn(OH)_3} = 4 \times 10^{-14}$ .

<sup>4)</sup> E. Schirm: *Chem. Ztg.* 1911, 897.

Dans le présent travail, il s'agissait surtout de séparer d'avec le manganèse de faibles quantités de fer, cas où l'application de la méthode à l'acétate est peu expéditive. D'autres auteurs, il est vrai, ont usé, pour la séparation des deux métaux, de bases plus faibles encore que l'hydrazine. C'est ainsi qu'on proposa la pyridine<sup>5)</sup> et l'aniline,<sup>6)</sup> dont la manipulation n'est pas agréable. Même le précipité blanc non fusible ( $NH_2HgCl$ )<sup>7)</sup> a été employé dans le même but.

Dans ce qui va suivre nous ne décrivons pas seulement la séparation du fer d'avec le manganèse, mais la comparons encore avec celle qu'on obtient au moyen de la pyridine et de l'oxyquinoléine.<sup>8)</sup> Les données numériques se trouvent dans la partie expérimentale.

### Partie expérimentale.

Nos solutions fondamentales ont été préparées en dissolvant respectivement environ 4 gr de chlorure ferrique (Merck) et 8 gr de chlorure de manganèse dans 2 litres d'eau distillée. Le titre de la liqueur ferrique a été déterminé par 1. l'ammoniaque, 2. l'oxyquinoléine, 3. la pyridine. Les valeurs obtenues servaient de comparaison aux chiffres obtenus par le procédé à l'hydrate d'hydrazine en présence de sel d'ammonium.

Dans ce dernier, voici comment on procéda: 25 cc. de liqueur ferrique, additionnés de 2 gr de chlorure d'ammonium, étaient exactement neutralisés à l'ammoniaque diluée jusqu'à coloration jaune du rouge méthyle, portés à l'ébullition puis précipités d'un seul coup par un excès modéré d'hydrate d'hydrazine 1:25 (4 cc. dans 100 cc. d'eau). Après une courte ébullition, le précipité pulvérulent d'hydroxyde était lavé à l'eau bouillante jusqu'à disparition de l'ion  $Cl^-$ , enfin calciné à l'état de  $Fe_2O_3$ . La dose d'hydrate d'hydrazine à 1:25 variait entre 2 et 8 cc.

Dans 25 cc. de liqueur ferrique on a trouvé en moyenne:

10·15	mgr	de Fe	suivant la méthode ammoniacale
9·98	»	»	»
9·89	»	»	»
9·94	»	»	»

à l'oxyquinoléine  
à la pyridine  
à l'hydrate d'hydrazine

<sup>5)</sup> J. A. Sanchez: *Bull. Soc. Chim.* (4), 9, 880—81, 20/9—5/10

<sup>6)</sup> Schöller et Schrauth: *Chem. Ztg.* 1909, 1237; E. T. Alben: *J. Amer. Chem. Soc.* 1903, 421.

<sup>7)</sup> B. Šolaja: *Chem. Ztg.* 1923, 557.

<sup>8)</sup> R. Berg: *Z. anal. chem.* 1929, 201.

Notre procédé à l'hydrazine donne donc des résultats très satisfaisants, concordant surtout avec ceux obtenus dans la méthode à l'oxyquinoléine et à la pyridine.

Le titre de la liqueur manganéuse a été déterminé par les voies suivantes: 1. précipitation par le phosphate de sodium, 2. par le sulfure d'ammonium, 3. par l'ammoniaque et l'eau oxygénée, 4. par l'oxyquinoléine, 5. par simple évaporation du sel de manganèse avec de l'acide sulfurique concentré (à l'état de  $MnSO_4$ ).

25 cc. de liqueur manganéuse renfermaient

30·25, 30·10	<i>mgr</i> de <i>Mn</i> selon la méthode 1,
29·74, 29·74	»    »    »    »    »    2,
29·82, 29·89	»    »    »    »    »    3,
29·74, 29·96, 29·50, 29·53	»    »    »    »    »    4,
29·65, 29·61	»    »    »    »    »    5,

c'est-à-dire 29·79 *mgr* de manganèse.

Les mélanges des sels ferrique et manganéux ont été précipités par l'hydrate d'hydrazine de la manière indiquée ci-dessus. Le précipité d'hydroxyde ferrique était lavé d'abord par une solution étendue et chaude de chlorure d'ammonium à laquelle on avait ajouté un peu d'hydrate d'hydrazine (rapport 1:25), puis par de l'eau chaude jusqu'à plus d'ion  $Cl^-$ . Le précipité lavé était transformé par calcination en  $Fe_2O_3$ . Dans le filtrat, le manganèse était déterminé soit par le phosphate de sodium, soit par l'oxine. L'hydroxyde ferrique ne contenait, à en juger par la fusion alcaline oxydante, que des traces de manganèse, qui n'influait nullement sur les valeurs obtenues pour le fer. Par une précipitation répétée à l'hydrate d'hydrazine on peut d'ailleurs arriver à des précipités tout à fait exempts de manganèse, mais cette opération n'est pas nécessaire pour avoir des résultats utilisables.

A titre de comparaison, nous avons effectué aussi la séparation du fer d'avec le manganèse respectivement par la pyridine et par l'oxine. Dans le cas de la pyridine on obtient, en présence de sel d'ammonium ou de sodium, un précipité volumineux d'hydroxyde de fer rappelant celui qu'on obtient par l'ammoniaque.<sup>9)</sup> Mais il y a rétention sensible de manganèse, ce qui se traduit dans les valeurs pour le fer, un peu élevées. Lors de la précipitation du fer, en présence de manganèse, par l'oxyquinoléine en milieu acétique, le précipité d'oxyquinoléate ferrique est exempt de manganèse.

<sup>9)</sup> J. A. Sanchez: *Bull. Soc. Chim.* (4), 9, 880—81, 20/9—5/10.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus dans le dosage du fer, en présence de manganèse, par ces diverses méthodes:

Tableau.

Dosage du fer en présence de manganèse par les méthodes

1. à l'hydrate d'hydrazine, 2. à la pyridine, 3. à l'oxyquinoléine.
- Volume total 100 cc. environ.

Nº	Mis en œuvre			Trouvé mgr de				Diff. en mgr de Fe	Diff. en mgr de Mn	Concentration approximative du $NH_4Cl$	Note
	Fe	Mn	$Fe_2O_3$	Fe	$Mn_2P_2O_7$	$Mn_3O_4$	Mn				
1.	10·15	29·79	14·1	9·86	76·6	—	29·6	— 0·29	— 0·19	—	—
2.	10·15	29·79	14·4	10·08	76·6	—	29·6	— 0·07	— 0·19	—	—
3.	10·15	29·79	14·4	10·08	76·6	—	29·6	— 0·07	— 0·19	—	—
4.	2·03	59·58	3·2	2·2	156·1	—	60·3	+ 0·17	+ 0·72	2	—
5.	4·06	59·58	6·2	4·3	152·6	—	59·00	+ 0·24	— 0·58	—	—
6.	6·15	59·58	8·65	6·00	152·6	—	59·00	— 0·15	— 0·58	—	—
7.	7·30	59·58	10·1	7·00	154·1	—	59·6	— 0·3	+ 0·02	—	—
8.	12·18	59·58	17·3	12·09	151·7	—	58·7	— 0·09	— 0·88	4	—
9.	14·21	59·98	20·0	13·98	154·0	—	59·58	— 0·23	± 0·00	5	—
10.	16·24	59·58	22·9	16·00	151·7	—	58·7	— 0·24	— 0·88	—	n. 0·37
11.	20·30	59·58	28·3	19·79	151·7	—	58·7	— 0·51	— 0·88	—	—
12.	20·30	5·95	28·0	19·58	13·6	—	5·26	— 0·72	— 0·69	—	—
13.	20·30	11·91	28·4	19·87	31·6	—	12·20	— 0·43	+ 0·29	6	—
14.	20·30	23·82	28·6	20·00	60·5	—	23·4	— 0·3	— 0·42	—	—
15.	20·30	35·73	28·7	20·07	—	48·3	34·79	— 0·23	— 0·94	—	—
16.	20·30	47·64	28·6	20·00	—	64·2	46·2	— 0·30	— 1·4	—	—
17.	0·40	59·58	0·8	0·55	—	82·5	59·4	+ 0·15	— 0·18	2	—
18.	20·30	1·19	28·0	19·58	—	2·3	1·6	— 0·72	+ 0·41	8	—
19.	10·15	29·79	14·7	10·28	74·95	—	28·94	+ 0·13	— 0·85	—	—
20.	10·15	29·79	14·5	10·14	75·00	—	29·01	— 0·01	— 0·78	2	n. 0·35
21.	10·15	29·79	14·2	9·93	76·6	—	29·63	— 0·22	— 0·16	—	Précipi- tation répétée par $N_2H_4$
22.	10·15	29·79	14·1	9·86	76·5	—	29·59	— 0·29	— 0·20	1 n.	—
23.	10·15	29·79	15·2	10·63	74·0	—	28·63	+ 0·48	— 1·16	—	—
24.	10·15	29·79	14·9	10·42	74·4	—	28·78	+ 0·27	— 1·01	6	1 n.
25.	10·15	29·79	15·6	10·91	73·5	—	28·43	+ 0·76	— 1·36	—	—
26.	10·15	29·79	14·2	9·95	—	40·8	29·38	— 0·20	— 0·41	—	méthode à la pyridine
27.	10·15	29·79	14·2	9·95	—	40·2	28·95	— 0·20	— 0·84	—	méthode à l'oxy- quinoléine

Le tableau met en évidence que le dosage au moyen de l'hydrate d'hydrazine de faibles quantités de fer en présence de manganèse est quantitatif.

#### Résumé:

Pour doser, au moyen de l'hydrate d'hydrazine, le fer en présence de manganèse, voici comment on procéde:

La solution diluée renfermant les sels ferrique et manganieux est additionnée d'environ 2 gr de chlorure d'ammonium, puis neutralisée par de l'ammoniaque diluée jusqu'à jaunissement du rouge méthyle employé comme indicateur. Elle est ensuite portée à l'ébullition et précipitée d'un seul coup par un faible excès d'une solution 1:25 d'hydrate d'hydrazine.

Après une courte ébullition, on recueille le précipité sur un filtre (Schleicher-Schüll bande bleue), on lave d'abord par une solution chaude renfermant dans 100 cc. 1 gr de chlorure d'ammonium et 1 cc. d'hydrate d'hydrazine 1:25, puis par de l'eau chaude jusqu'à disparition de l'ion  $C\text{V}'$ . On calcine jusqu'à poids constant et l'on pèse le  $Fe_2O_3$ . Dans le filtrat, on dose le manganèse par l'une des méthodes suivantes: au phosphate, à l'oxyquinoléine, au sulfure.

*Institut de Chimie analytique  
de l'École Polytechnique tchèque de Brno  
(Tchécoslovaquie).*

---

# POLAROGRAPHIC STUDIES WITH THE DROPPING MERCURY KATHODE.—PART XXI.—LIMITING CURRENTS OF ELECTRODEPOSITION OF METALS AND OF HYDROGEN

by I. ŠLENDYK.

## Introduction.

*General remarks.* Let us consider an arrangement usually employed for the determination of electrolytic decomposition voltage. This consists of two electrodes dipping in a stirred solution of an electrolyte. One of the electrodes is made very small in comparison with the dimensions of the other so that during electrolysis the polarization acts only at the small electrode. A suitable arrangement for this sort of electrolysis presents the dropping mercury kathode, which furnishes well reproducible current-voltage curves. Generally the current-voltage curves observed by means of such an arrangement have the shape represented in Fig. 1. This curve was recorded polarographically on

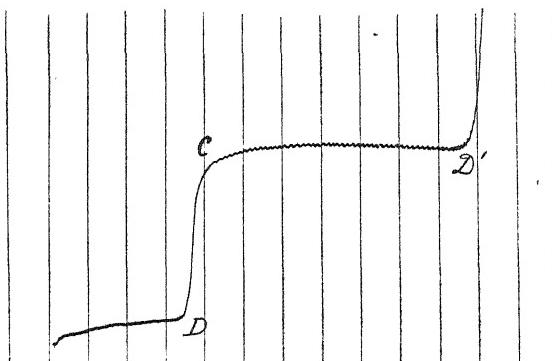


Fig. 1.

electrolysing a 0·001 n.  $CdCl_2$  solution in 0·01 n.  $KCl$ . A steep rise of the current at the point D accompanies the beginning of a perceptible discharge of cadmium ions at the small mercury kathode. With in-

creasing applied voltage the curve of the current turns towards the axis of voltage and finally becomes parallel with it. Another steep rise of the current, at point  $D'$ , indicates the discharge of potassium ions which process requires a greater voltage.

At the stage represented by the horizontal portion ( $C - D'$ ) of the current-voltage curve, the current is maintained only by diffusion of cadmium ions from the bulk of solution to the cathode surface. This limiting current (also called »diffusion« or »saturation« current) thus depends on the mobility of the ions, on their absolute concentration in the bulk of solution, on the thickness of diffusion layer, on viscosity and on the amount of other indifferent electrolytes present in solution.

A complete theory of limiting currents was developed by A. Eucken,<sup>1)</sup> basing on the Nernst's differential equations for diffusion of electrolytes. During our investigations with the dropping mercury cathode we have collected sufficient experimental data respecting limiting currents, which enable us to make a comparison with Eucken's theory.

According to Eucken the limiting current of electrodeposition of, say, cadmium from a pure cadmium chloride solution should be equal to

$$i = \frac{2cURTFq}{\delta\nu} \quad (1)$$

where  $c$  = concentration of cadmium chloride

$q$  = the area of the cathode

$\delta$  = thickness of the diffusion layer

$U$  = the mobility of the kation

$\nu$  = the valency of the kation

$R$  = the gas-law constant

$T$  = absolute temperature

$F$  = one faraday.

If however, the solution contains simultaneously another electrolyte — e. g.  $KCl$  — which has a greater decomposition voltage — the conditions at the electrode surface are somewhat different. In the latter case on closing the circuit both cadmium and potassium ions begin to move towards the cathode surface. Cadmium ions are here discharged so that a diffusion layer of these ions is built at the interface. On the other hand potassium ions — which require for their electrodeposition a considerably more negative cathode potential than cadmium ions — remain undischarged and accumulate at

the cathode surface. The latter process will continue until the migration of potassium ions towards the cathode caused by the potential drop in the solution becomes equal to their thermal diffusion in opposite direction i. e. from the cathode surface into the solution.

If the ratio of the total concentration of anions to that of cadmium ions is denoted by  $M = \frac{[Cl^-]}{[Cd^+]}$ , then according to Eucken the limiting current in presence of potassium chloride is equal to

$$I = \frac{2 URTFq c}{\delta\nu} \left[ M - \sqrt{M(M-1)} \right] \quad (2)$$

With increasing concentration of the indifferent electrolyte the expression in brackets approaches its limiting value equal 0.5. The relative magnitudes of the limiting current were calculated according to formula (2) and are given in Table 1. In these calculations we have arbitrarily chosen

$$\frac{URTFq}{\delta\nu} = 1 \quad \text{and} \quad c = 1$$

Under these assumptions the relative value of the limiting current in an ideally pure solution of cadmium chloride should be equal to 2.

Table I.

Concentration of indifferent electrolyte	Limiting current
0	2.00
0.01	1.82
0.05	1.64
0.10	1.54
0.50	1.26
1.0	1.18
5.0	1.07
10.0	1.02
50.0	1.00

### Experimental part.

#### 1. Limiting currents due to electrodeposition of metals.

The polarographic arrangement with the dropping mercury cathode was used for investigation of the magnitude of limiting currents,

since the current-voltage curves obtained with this electrolytic arrangement and machine\*) are best reproducible. The limiting currents were studied in solutions containing  $10^{-3}$  gram-equivalents per litre of chlorides of copper, cadmium and manganese. As indifferent electrolytes served salts of potassium or barium.

Characteristic curves showing the decrease of the limiting current with increasing concentration of the added indifferent salt are shown in Fig. 2.

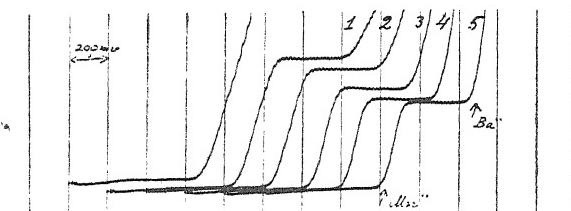


Fig. 2.

Limiting currents of manganese deposition.

- Curve 1:  $10^{-3} \text{ MnCl}_2 + 0.0002 \text{ n. BaCl}_2$
- » 2:  $10^{-3} \text{ MnCl}_2 + 0.0004 \text{ n. BaCl}_2$
- » 3:  $10^{-3} \text{ MnCl}_2 + 0.0010 \text{ n. BaCl}_2$
- » 4:  $10^{-3} \text{ MnCl}_2 + 0.0040 \text{ n. BaCl}_2$
- » 5:  $10^{-3} \text{ MnCl}_2 + 0.010 \text{ n. BaCl}_2$ .

Some results are given in Table II. Since we were interested only in relative changes, the values of the limiting current given in the table are represented by the observed deflexions of the galvanometer corresponding to this current.

As a basis for calculating the relative changes of limiting current with varying concentrations of the added indifferent electrolyte served the value of the limiting current observed in presence of an excess of the added salt. This value was taken equal to 1.

The limiting currents in pure solutions (without the addition of indifferent electrolyte) were difficult to reproduce; this was due to the fact that very small concentrations of indifferent electrolyte exert a pronounced effect on the height of the limiting current. We did not try to eliminate these impurities usually present in chemically pure salts since it was observed that "pure" solutions, when left in closed flasks stand for few days, showed an appreciable decrease

\*) Polarograph constructed by Dr. V. Nejedlý, Prague-Vokovice, Husova 76.

Table II.

Solvent	Limiting current (mm of the galv. deflexion)	Relative value of the limiting current
0·001 n. $CuCl_2$		
0·02 n. $KCl$	40	1·00
0·004 n. $KCl$	42	1·05
0·002 n. $KCl$	46	1·15
0·001 n. $KCl$	49·5	1·24
0·0004 n. $KCl$	55	1·37
0·001 n. $CdCl_2$		
0·04 n. $KCl$	47	1·00
0·01 n. $KCl$	47	1·00
0·004 n. $KCl$	51	1·08
0·002 n. $KCl$	54	1·15
0·001 n. $KCl$	57	1·21
0·0006 n. $KCl$	61	1·30
0·0004 n. $KCl$	63	1·34
0·0002 n. $KCl$	69	1·47
0·001 n. $MnCl_2$		
0·01 n. $BaCl_2$	24	1·00
0·001 n. $BaCl_2$	28	1·17
0·0004 n. $BaCl_2$	33	1·37
0·0002 n. $BaCl_2$	36	1·50

of the limiting current. The source of the contamination to which this decrease is due has to be sought in the soluble components of the glass of flasks.

In presence of some added salt the effect of such incidental traces of contamination becomes negligible and then the results are well reproducible. In 0·001 n. solutions, which were studied by us, the effect of incidental contaminations was already negligible when the concentration of the added indifferent electrolyte amounted to 0·0004 gr.-eq. per litre.

In Fig. 3 relative values of the limiting current given in Table II. are plotted against logarithms of concentrations of the added salt. The agreement of the results with the theoretical curve, drawn according to equation (2), seems — at least in greater concentrations — satisfactory, indicating that the results obtained with the dropping

mercury kathode are in no way influenced by the use of this special method of electrolysis. This is especially important in view of the abnormal course of the limiting currents encountered in the following study of hydrogen deposition.

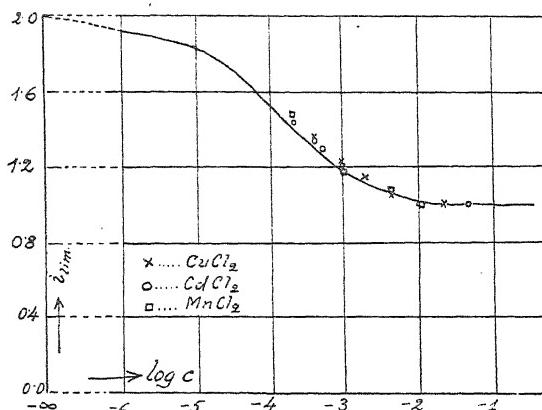


Fig. 3.

## 2. Limiting currents of hydrogen deposition at the mercury kathode.

Experiments were made with solutions of hydrochloric acid to which different amounts of neutral salts have been added. To ensure that the results were not influenced by accidental errors each measurement was repeated several times, fresh solutions each time having been prepared. Glass vessels and electrolytic cells were thoroughly cleaned and steamed out before each filling.

Table III.

Saturation currents\*) in 0.001 n. hydrochloric acid.

Concentration of salt (gr-eq. per litre)	0	$10^{-4}$ n.	$10^{-3}$ n.	$10^{-2}$ n.	$10^{-1}$ n.
$KCl$	58	46	29	19	14
$NaCl$	58	46	30	20	15
$BaCl_2$	58	42	26	16	10
$CaCl_2$	58	44	24	15	10

\*) The numbers represent deflexions of the galvanometer mirror in  $mm$ s. The sensitivity of the galvanometer was  $1/100$ , 1 mm denoting  $6 \times 10^{-7}$  amp.

Table IV.

Saturation currents\*) in 0·01 n. hydrochloric acid.

Concentration of salt	0	10 <sup>-4</sup> n.	10 <sup>-3</sup> n.	10 <sup>-2</sup> n.	10 <sup>-1</sup> n.	n.
KCl	83	69	54	36	24	21
BaCl <sub>2</sub>	83	67	50	34	20	18

In the case considered the following peculiarities were observed:

- a) the decrease of the limiting current of hydrogen deposition with increasing concentration of the neutral indifferent salt does not follow according to formula (2). In presence of an excess of neutral salt the limiting current is more than four times smaller than that observed in a pure solution of hydrochloric acid. A polarogram illustrating the suppressive action of potassium chloride on the height of the limiting current is reproduced in Fig. 4.

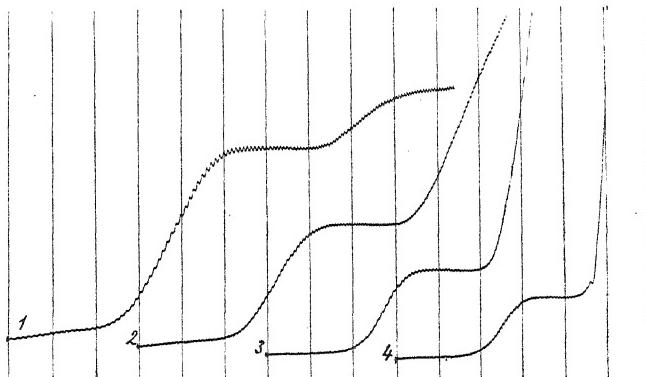


Fig. 4.

- Curve 1: 10<sup>-3</sup> n. HCl + 10<sup>-4</sup> n. KCl  
 » 2: 10<sup>-3</sup> n. HCl + 10<sup>-3</sup> n. KCl  
 » 3: 10<sup>-3</sup> n. HCl + 10<sup>-2</sup> n. KCl  
 » 4: 10<sup>-3</sup> n. HCl + 10<sup>-1</sup> n. KCl.

- b) the suppressive effect of the added salt depends on the valency of the cation.

The results are summarised in Tables III and IV and are represented graphically in the diagram Fig. 5.

\*) The sensitivity of the galvanometer was decreased to  $1/1000$  of the maximal; 1 mm deflexion corresponding to  $6 \times 10^{-6}$  amp.

In very pure hydrochloric acid the saturation current continues until the applied E. M. F. reaches the value of about 2.3 volt. At this voltage the current begins to rise again.

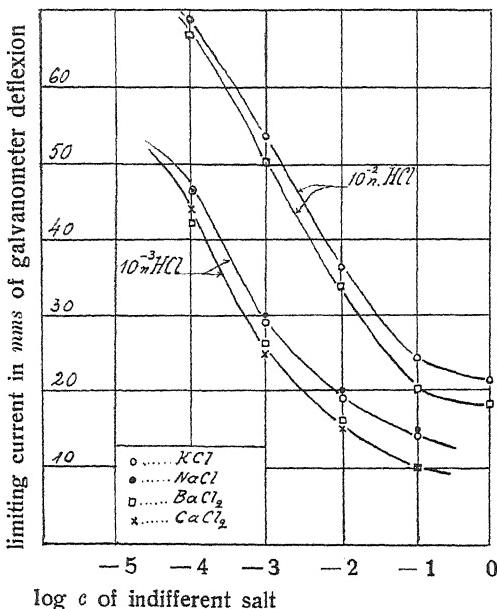


Fig. 5.

Since the solution does not contain other kations beside hydrions this second increase of the current must be due to the kathodic evolution of hydrogen split from water molecules. Owing to the dissociation of water molecules the concentration of hydrogen ions during the first current stage cannot decrease below  $10^{-7}$  gr.-equiv. per litre. Therefore, when this concentration of hydrogen ions is reached the current should rise with the applied voltage indefinitely.

Eucken<sup>1)</sup> and Aten<sup>2)</sup> have discussed the limiting currents of hydrogen deposition from acid solutions containing neutral salts. According to their theory the solution at the cathode surface in presence of neutral salts may become alkaline even in solutions initially acidic, when the current has reached its limiting value.

The mathematical discussion of the diffusion equations is in this case extremely complicated. A qualitative idea of the spacial distribution of different ions in the diffusion layer at the limiting current may be derived from the schematical diagram given in Fig. 6.

The current-voltage curve of an acid solution containing neutral salts shows in our case usually two limiting currents. (See polarogram

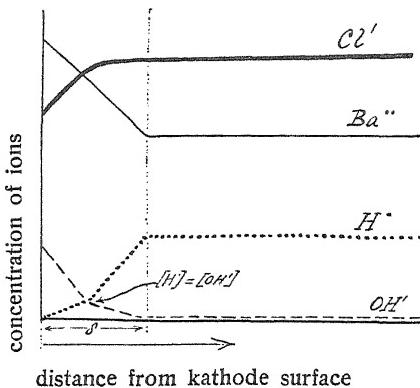


Fig. 6.

Fig. 7.) The first limiting current is due to the deposition of hydrogen, the second one due to the deposition of the kations of the indifferent salt; finally at a very considerable applied E. M. F. (of about 2·8 to 3·0 volts) we observe an increase of the current which with the applied voltage increases steadily without reaching any limiting value. As pointed out above, this latter increase of current is due to the second stage of hydrogen evolution.

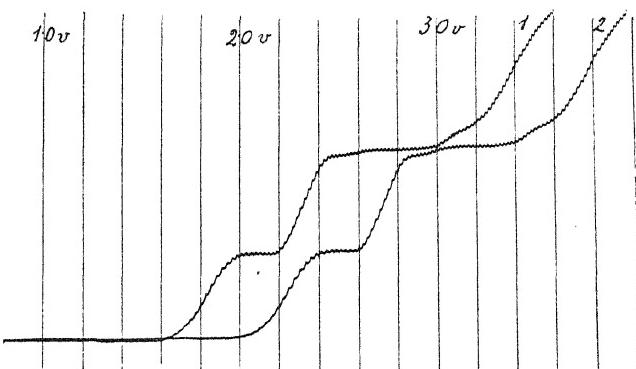


Fig. 7.

$10^{-3}$  n.  $HCl + 10^{-3}$  n.  $BaCl_2$ .

Curve 1: the solution in nitrogen atmosphere  
Curve 2: the solution in hydrogen atmosphere.

### Discussion.

When considering the decrease of the limiting currents of hydrogen deposition we have to bear in mind that the electro-deposition of this element exhibits also an abnormal behaviour shown by its overvoltage.

The hydrogen overvoltage at the dropping mercury kathode has the largest value. According to the theory put forward by J. Heyrovský<sup>3)</sup> the mechanism of hydrogen deposition at the mercury kathode can be represented by the following reactions:

1.  $H^{\cdot} + \varepsilon \rightleftharpoons H$
2.  $H + \varepsilon \rightleftharpoons H'$
3.  $H' + H^{\cdot} \rightarrow H_2$ .

Third (irreversible) reaction requires for its completion a successful encounter of a positive hydron from the solution with a negative ion ( $H'$ ) originating in the kathode surface. This theory was found to accord well with experimental facts. Furthermore, it has been established that the overvoltage also depends on the presence of neutral salts in the acid solution.<sup>4)</sup> The kations of neutral salts adsorb at the kathode surface thus decreasing the amount of adsorbed hydrons and diminishing the chance for the formation of molecular hydrogen according to the scheme given above. Kations of different valency produce different effects on this increase of overvoltage, the effect of kations of greater valency being much stronger than that due to monovalent ions.

It is probable that also in the case of the hydrogen limiting current the adsorbed ions in some way hinder the formation of molecular hydrogen, although the conditions in this case somewhat differ from those at which the changes in overvoltage are being measured. When the limiting value of the current of hydrogen deposition is attained the solution at the kathode interface is almost entirely freed from hydrogen ions. The adsorbed kations (e. g.  $K^{\cdot}$ ;  $Ba^{\cdot\cdot}$ ) probably diminish the effective kathode area lowering at the same time the probability for the reaction  $H^{\cdot} + H' \rightarrow H_2$  to occur.

The author's thanks are due to Dr. P. Herasymenko and Prof. J. Heyrovský for their kind help and criticism.

*Received Aug. 20th, 1931.*

*From the Laboratory of the Ukrainian  
Pedagogical Institute, Prague and the  
Physico-chemical Institute of the  
Charles' University, Prague.*

### Summary.

It was found that

1. the limiting currents due to the electro-deposition of metals at the dropping mercury cathode follow Eucken's theory, decreasing to half value when an excess of an indifferent salt is added.
2. the limiting currents due to hydrogen deposition decrease, when to the acid indifferent salts are added, much more than expected from Eucken's formulae; the current is the smaller the higher the valency of the kations added.

### Literature:

- <sup>1)</sup> A. Eucken: *Z. physik. Chem.*, 59, 72 (1907).
  - <sup>2)</sup> A. Aten: *Rec. Trav. Chim.*, 42, 348 (1923).
  - <sup>3)</sup> J. Heyrovský: *ibid.* 44, 499 (1925); *ibid.* 46, 583 (1927).
  - <sup>4)</sup> P. Herasymenko and I. Šlendyk: *Z. physik. Chem. A* 149, 123 (1930)
-

## POLAROGRAPHIC STUDIES WITH THE DROPPING MERCURY KATHODE. — PART XXII. — A STUDY OF HYDROLYSIS OF COBALTOUS CHLORIDE

by R. BRDIČKA.

### Introduction.

Hydrolysis of cobaltous salts in aqueous solutions has been the subject of several investigations<sup>1)</sup> <sup>2)</sup> from which the irreversibility of the hydrolytic process became apparent. The present author succeeded to trace electrochemically a product of hydrolysis in aqueous solutions of cobaltous chloride by a close examination of the course of current-voltage curves obtained with the polarographic arrangement in electrolysis with the dropping mercury cathode.

The deposition potentials of cobalt in electrolysis of aqueous solution of its chloride do not show the regular shifts towards more negative potentials which should take place in reversible electrodeposition<sup>3)</sup> <sup>4)</sup>. According to the Nernst formula<sup>5)</sup> these shifts should amount to 30 millivolts for a ten fold change in concentration of cobaltous ions; yet the observed values are considerably greater and are, moreover, increasing by dilution. The explanation of this anomaly was first sought in progressive hydrolysis of cobaltous chloride, owing to the abnormally decreased activity of cobaltous ions in small concentrations. Yet when cobaltous chloride was dissolved in presence of hydrochloric acid, the abnormal shifting of the deposition potential remained, indicating that hydrolysis cannot cause this anomaly. The irreversibility of electrodeposition of cobalt has then been closely studied by the present author<sup>4)</sup>, who explained it by the slowness of the dehydration process of hydrated simple cobaltous ions. During these investigation the present author found another phenomenon bearing on hydrolysis in the solutions examined, which will be discussed below.

### Experimental.

Many polarograms obtained with the polarographic arrangement<sup>6)</sup><sup>7)</sup> which recorded electrolysis of aqueous cobaltous solutions using the dropping mercury cathode, exhibited on current-voltage curves a small yet distinct "wave" before the definite deposition of cobalt, in other words the curves showed an increase of current at cathodic potentials more positive than that at which the decomposition voltage of the cobaltous solution is reached (see Fig. 1 curve 1). Most conspicuous was this "wave" on polarographic curves due to 0.0001 till 0.1 n. solutions of cobaltous chloride prepared in neutral 0.01 n. *KCl*.

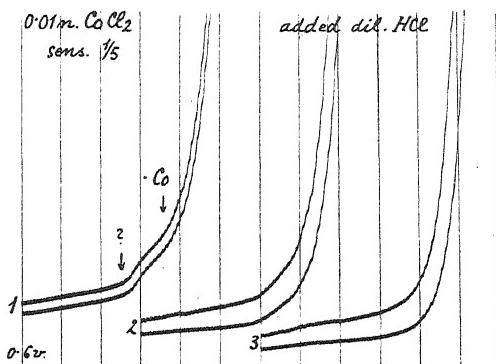


Fig. 1.

Curve 1: 0.01 n.  $\text{CoCl}_2 + 0.01 \text{ n. KCl}$   
 » 2: added  $\text{HCl}$  to be  $10^{-5} \text{ n.}$   
 » 3: »  $\text{HCl} \gg 10^{-4} \text{ n.}$

At first this "wave" has been regarded as due to the presence of a trace of impurity, which at that cathodic potential deposits, like zinc (from the hydrogen generator) or nickel. Yet, curiously enough, the dimension of this "wave" practically did not decrease on dilution of the cobaltous solution. Thus it could not be due to an impurity contained in the sample, which was Merck's cobalt chloride "Nickelfrei, pro analysi." The same "wave" appeared also on curves obtained from solutions of samples from various origin, notably of that especially purified from traces of nickel by Professor J. Štěrba-Böh. Neither could any impurity originate from the potassium chloride used, since pure solutions made from the same sample of potassium chloride showed no such "wave" on polarographic curves.

The clue to the significance of this "wave" gave its dependence on the concentration of hydrions. These relationships were found after a thorough systematic examination of the independent electro-deposition of cobalt, nickel and hydrogen from a mixture containing their ions.

It may be mentioned here that at the dropping mercury cathode the deposition of nickel and cobalt from solutions containing a mixture of their salts is uninfluenced by the simultaneous presence of both kinds of kations and that, consequently, this mixture may be even estimated quantitatively by the heights of the separate nickel and cobalt waves.<sup>18)</sup> The same indifference of electro-deposition has also been found in the presence of hydrions.

The latter fact is by no means obvious, since it might well be expected that the overvoltage of hydrogen at the mercury cathode could be changed when mercury enriches in cobalt by its previous electro-deposition. However nothing of that sort has been found to occur. Both the cobalt as well as hydrogen "waves" remain at their proper deposition potentials unshifted, whether depositing from pure solutions or mixtures (see Fig. 2). Here, however, we already notice that the small increase of current, observable at the bend of the curve due to the deposition of cobalt, vanishes. This is best seen in Fig. 1 on curves 2 and 3 which were obtained from the same solution as curve 1 only after an acidification to  $10^{-5}$  and  $10^{-4}$  n. *HCl* resp.

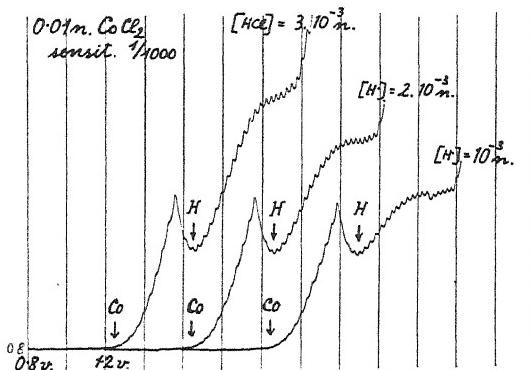


Fig. 2.

These and many similar experiments were made by electrolyzing solutions which were carefully freed from atmospheric oxygen; also the acid, added to cobaltous solutions from a burette, was equally kept in an atmosphere of hydrogen.<sup>8)</sup>

The disappearance of the "wave" after acidification suggested that the phenomenon might be due to a basic product of hydrolysis from which cobalt would deposit at a more positive potential than from ordinary hydrated ions. This, of course, involves the assumption that the product of hydrolysis is not in a mobile equilibrium with the ions, otherwise two distinct different deposition potentials could not occur, but the whole reserve of cobalt would deposit at the more positive potential of the two.

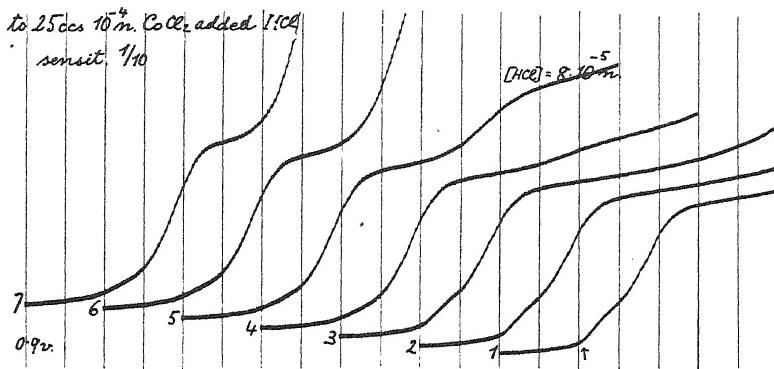


Fig. 3.

Curves 1.  $10^{-4}$  n.  $CoCl_2$ ;

after  $HCl$  additions concentration of hydrions added is  $2.2 \times 10^{-5}$  n.,  
 3.  $4 \times 10^{-5}$  n., 4.  $6 \times 10^{-5}$  n., 5.  $8 \times 10^{-5}$  n. 6.  $10^{-4}$  n., 7.  $1.2 \times 10^{-4}$  n.

According to the explanation suggested above first solutions from 0.1 n. to 0.0001 n.  $CoCl_2$  were electrolyzed with the dropping mercury cathode arrangement using high sensitivity of the galvanometer and in each case acid was added until the basic "wave" disappeared. This happened when the acid in the cobaltous solution became  $5 \times 10^{-5}$  to  $10^{-4}$  n. Fig. 3 gives an example of this. After the first addition of the acid (curve 2), making the solution  $2.10^{-5}$  n.  $HCl$ , the curve did not appreciably change its aspect; however the last addition, to the acidity of  $1.2 \times 10^{-4}$  n.  $HCl$ , sufficed to remove the "basic wave".

If, on the other hand, a dilute alkaline solution is added to a faintly acidic solution of cobaltous chloride, the basic "wave", originally absent, gradually appears (see Fig. 4). It is interesting to observe here that the "wave" soon acquires maximal dimension, remaining constant after further additions of alkali. Only if so much of alkali hydroxide has been added that the cobaltous salt was largely precipitated, also the basic "wave" disappeared. This process of acidification and neutral-

lization could have been repeated any number of times the wave invariably appearing in its constant height as soon as the solution became near to neutral.

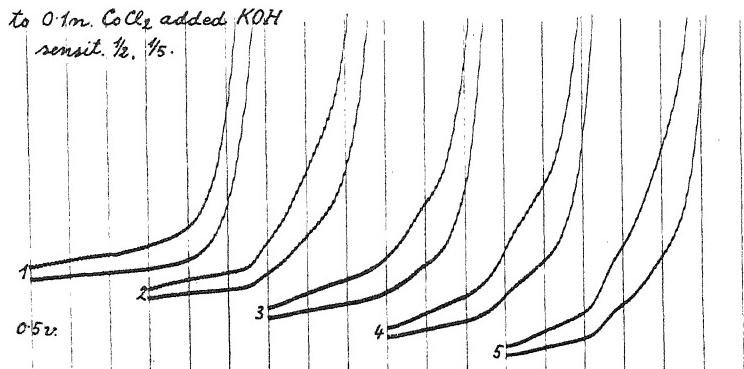


Fig. 4.

- Curve 1: 0.1 n.  $\text{CoCl}_2$  in  $4 \times 10^{-4}$  n.  $\text{HCl}$   
 » 2: added 0.005 n.  $\text{KOH}$ , 2 ccs to 25 ccs  
 » 3: » 3 ccs  $\text{KOH}$   
 » 4: » 4 ccs  $\text{KOH}$   
 » 5: » 5 ccs of 0.005 n.  $\text{KOH}$ .

Still more conspicuous were the results observed at higher temperatures, which have to be expected from the increasing degree of hydrolysis with temperature. In these experiments the electrolytic vessels were kept in an electrically heated thermostat. The solutions 0.1, 0.01, 0.001, 0.0001 n.  $\text{CoCl}_2$  were electrolyzed at  $20^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $60^\circ$ ,

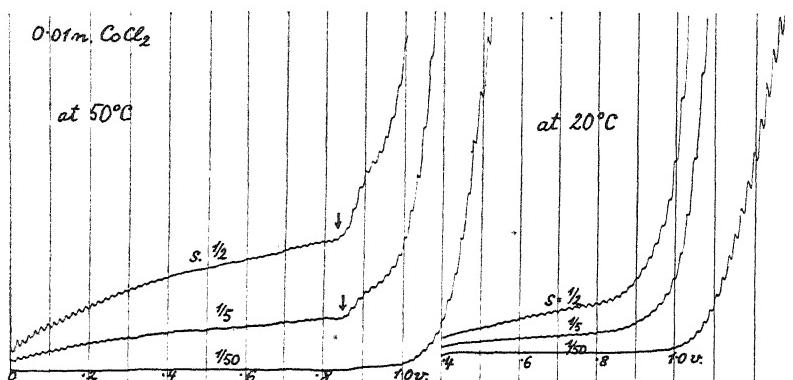


Fig. 5.

$80^{\circ}$  and  $100^{\circ}$  C. The basic "wave" increased rapidly with rising temperature (see Figs. 5 and 6).

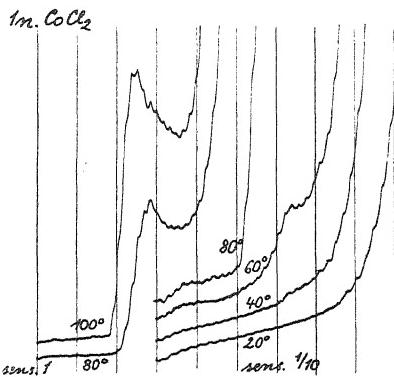


Fig. 6.

At  $40^{\circ}$  C it was twice, at  $60^{\circ}$  about 8 times, at  $80^{\circ}$  about 20 times and at  $100^{\circ}$  almost 40 times the size shown at  $20^{\circ}$  C. Above  $50^{\circ}$  C the basic "wave" becomes distinctly separated from the bend due to the deposition of the prevailing part of cobalt, forming a maximum.

At these elevated temperatures again, if the solutions are neutralized by alkali, the "wave" soon grows to a constant height and is removed either when the majority of cobalt is precipitated or the solution faintly acidified (see Fig. 7).

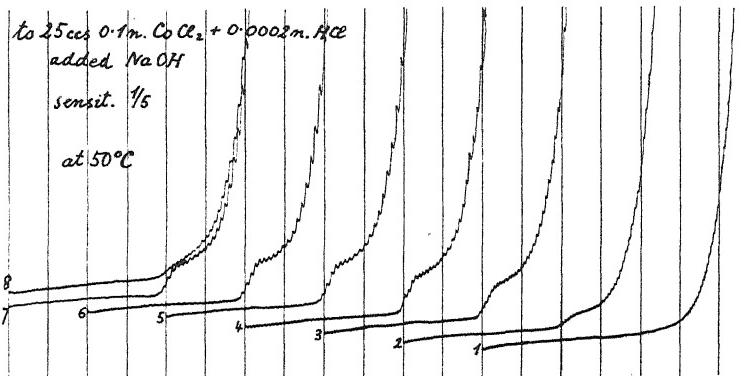


Fig. 7.

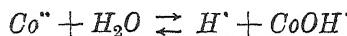
Amounts added:

1. — 2. 0.5 cc 3. 1 cc 4. 1.5 cc 5. 2 ccs 6. 2.5 ccs 7. 3 ccs 8. 8 ccs of 0.1 n. KOH.

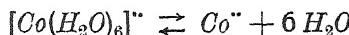
### Discussion.

The description of the experimental procedure has clearly shown that the small "wave" observable on the polarographic curve before the deposition potential of cobalt is due to a product of hydrolysis from which cobalt is electro-deposited with expenditure of less energy than from ordinary hydrated cobaltous ions.

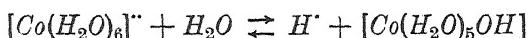
Let us suppose the simplest form of this product of hydrolysis, which is formed according to the equation:



With these unhydrated simple ions practically the whole content of cobalt in solution is in equilibrium in a hydrated form, which may be expressed by the equations:



and



For simplicity let us denote the concentrations of the hydrated particles as  $[Co^{''}]$  and  $[CoOH']$ .

Then the concentration of the basic kation, which can be followed by the height of the basic "wave", is connected with the concentrations of the other particles in solution by the formula:

$$K_1 = \frac{[Co^{''}] \cdot [OH']}{[CoOH']} = \frac{[Co^{''}] \cdot K_\omega}{[CoOH'] \cdot [H']}$$

where

$$K_\omega = [H'] \cdot [OH'].$$

In a given solution we may regard  $[Co^{''}]$ , which is much larger than  $[CoOH']$ , as constant. Then  $[CoOH'] \cdot [H'] = k_1$ , which explains the disappearance of the basic "wave" when  $[H']$  be increased.

Similarly, for small additions of alkali  $[CoOH'] = k \cdot [OH']$ ; if, however, the concentration of hydroxyl ions be gradually increased, cobaltous hydroxide begins to be precipitated. We have then:

$$K_2 = \frac{[CoOH'] \cdot [OH']}{[Co(OH)_2]} = \frac{[CoOH'] \cdot [OH']}{K_3},$$

which is again verified in excess of alkali, in which the "wave" disappears. As long as cobaltous hydroxide is precipitated the concentration of hydroxyl ions is practically unchanged; hence also the concentration of the basic kation,  $[CoOH']$ , does not appreciably change and the basic "wave" remains constant (comp. Fig. 7).

Thus the experimentally observed behaviour of the basic "wave" accords well with relationships given by the above formula. Any numerical evaluation of the constants cannot, however, be derived, since the height of the wave, which would be a quantitative measure for the concentration  $[CoOH]$ , cannot be determined with certainty and it is too sensitive for very slight changes of hydrion concentrations.

### *The mechanism of electro-deposition.*

According to the current electrochemical ideas of electrodeposition simple ions are supposed to split off from more complex ones (or hydrated ones) and to deposit by electro-neutralization. This process is supposed to proceed sufficiently quickly so that even an equilibrium between the simple and complex ions is maintained. However, experience with electrolysis by means of the dropping mercury cathode presents already several cases which are incompatible with the view just mentioned. Thus from solutions of complex zinc cyanides zinc has been shown<sup>10)</sup> to deposit in the same solution at three deposition potentials and the mercury cathode has been found polarizable in solutions of mercuric cyanide.<sup>11)</sup> If these cyanides could split off simple kations with a sufficient velocity, no decomposition voltage could be observed in mercuric cyanide solutions and zinc could deposit only at the smallest decomposition voltage. For the same reason we would expect cobalt to deposit from simple and complex ions simultaneously present in one solution only at the most positive deposition potential, i. e. at  $-1.05$  v. from the normal calomel zero. The fact that cobalt is deposited at two potentials indicates that it deposits from each different form, i. e. from  $[Co(H_2O)_6]^{+}$  and  $[Co(H_2O)_5OH]^{-}$ , at a different potential directly, without previously splitting off the unhydrated simple ions  $Co^{+}$ , which cannot be in a perfectly mobile equilibrium with the complex ions.

The slow establishment of equilibrium in the hydrolysis of cobaltous solutions has already been pointed out by Denham<sup>1)</sup> <sup>2)</sup> and is shown in the inconstancy of the degree of hydrolysis and its irreversibility, if once disturbed by change of temperature. Thus even if simple unhydrated  $Co^{+}$  ions existed round the cathode in some small concentration, they would be during electrolysis instantly exhausted, so that at the cathode interface only the complex cobalt ions can remain. To explain the deposition of cobalt which would take place directly from complex ions, let us imagine that the complex ions or molecules<sup>11)</sup> are subjected to the action of the electric field existing in the close proximity of the cathode. Ions and molecules

are supposed to be deformable in an electric field,  $E$ , forming dipoles, the magnitude of which is given by the moment  $\mu$ , which depends on the intensity of the electric field according to the formula

$$\mu = \alpha \cdot E,$$

$\alpha$  being the coefficient of deformability of the particle. Such dipole particles assume at the cathode interface an orientation in which the positively charged part is kept closely to the cathode. By increasing the polarizing E. M. F. the drop of potential at the cathodic interface is increased and the particles are by the electric field correspondingly more and more deformed until, at a certain applied voltage, the particle is torn, its positive ion being deposited at the cathode. A mathematical deduction of the relationship between the current and the cathodic potential at which the complex ions are electrolytically torn has been given in the communication of W. Kemula,<sup>11)</sup> who showed that the form of current-voltage curves deduced from these kinetic ideas practically coincides with current-voltage curves obtained in reversible electrolysis or deduced from thermodynamics according to Nernst formula.

The present author's investigations in conjunction with those published by him previously<sup>4)</sup> allow the conclusion that even the ordinary hydrated cobalt ions, like the basic ions, deposit at the cathode in the irreversible manner just described, i. e. that they are torn by the electric field not splitting up in a mobile equilibrium. The force necessary to overcome the dipole moment of the particle  $[Co(H_2O)_5OH]^-$  must be smaller than that necessary to tear the particle  $[Co(H_2O)_6]^{2-}$ , since the deposition potential of the first sort of particles is by ca 0.2 v. more positive than the deposition potential of the unhydrolysed ions.

*Received June 30th, 1931.*

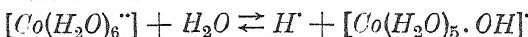
*The Physico-chemical Institute,  
Charles' University,  
Prague.*

### Summary.

Current-voltage curves registered polarographically in electrolysis of aqueous solutions of cobaltous chloride carried out by means of the dropping mercury cathode, show, according to the degree of hydrolysis, at a potential of ca. — 1.05 v. an increase of current, in form of a "wave", ca. 0.2 v. before the deposition potential of cobalt is reached.

This "wave" increases greatly when the solution is warmed or when a small amount of alkali hydroxide is added to the solution; it disappears entirely after faint acidification, to a ca.  $10^{-4}$  n. hydrion concentration.

It is concluded that at the first increase of current cobalt is deposited from the hydrolytic product  $\text{CoOH}$ ; or rather from its hydrated form  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]$ , whilst at the second increase ordinary hydrated cobaltous ions  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+}$  deposit. The equilibrium process



established slowly, so that each sort of ion has its own deposition potential, at which the complex ion seems to be torn into the simple ions by the action of the strong electric field existing at the interface of a polarized electrode.

#### Literature:

- <sup>1)</sup> H. G. Denham: *J. Chem. Soc.* 93, 60 (1908).
  - <sup>2)</sup> H. G. Denham: *Z. anorg. Chem.* 57, 348 (1908).
  - <sup>3)</sup> N. V. Emelianová: *Rec. trav. chim.* 44, 528 (1925).
  - <sup>4)</sup> R. Brdička: *Collection* 2, 489 (1930).
  - <sup>5)</sup> J. Heyrovský: *Trans. Faraday Soc.* 19, 692 (1924).
  - <sup>6)</sup> J. Heyrovský: *Bull. Soc. Chim.* 41, 1924 (1927).
  - <sup>7)</sup> S. Prát: *Handb. biolog. Arbeitsmethoden, Abderhalden* Abt. III, A. II. p. 1413 (1928).
  - <sup>8)</sup> N. V. Emelianová and J. Heyrovský: *Trans. Faraday Soc.* 24, 267 (1928).
  - <sup>9)</sup> J. Heyrovský: *Čas. čsl. lékárnictva* 7, 242 (1928).
  - <sup>10)</sup> I. Pines: *Collection* 1, 429 (1925).
  - <sup>11)</sup> W. Kemula: *ibid.* 2, 347 (1930).
  - <sup>12)</sup> M. Pavlík: *ibid.* 3, 223 (1931).
  - <sup>13)</sup> J. Prajzler: *ibid.* 3, 406 (1931).
-

## POLAROGRAPHIC STUDIES WITH THE DROPPING MERCURY KATHODE. — PART XXIII. — SIMULTANEOUS ESTIMATION IN THE GROUPS IRON, CHROMIUM, ALUMINIUM AND NICKEL, COBALT, ZINC, MANGANESE

by J. PRAJZLER.

This study is a continuation of investigations of the possibility to carry out a systematic qualitative and at the same time quantitative analysis for kations by means of the polarographic method. The start has been made in this direction by K. Suchý,<sup>1)</sup> who found conditions to analyse in this manner the elements of the so called<sup>\*</sup> first analytic group viz. copper, bismuth, lead and cadmium. The sub-group next following in analysis, i. e. that of antimony, tin and arsenic, is still under investigation. The present author's problem was to work out a general method for analysing the group of iron, chromium and aluminium and the group of nickel, cobalt, zinc and manganese. The aim was to avoid as much as possible chemical operations and to estimate as many elements as possible simultaneously present in mixtures of their salts in solution. The possibility of distinguishing by means of a polarographic curve elements depositing from one solution presents itself only in cases where the deposition potentials differ sufficiently so that the "waves", formed by saturation currents, do not coincide. The following table gives the deposition potentials from concentrated and dilute solutions of elements of the ammonium sulphide group, the estimation of which was the aim of this investigation: (See Tab. p. 407.)

(This table refers to deposition potentials determined from the on curves obtained with a  $10^{-8}$  amp/mm sensitivity of the galvanometer.)

The "waves" due to metals depositing at potentials close to each other are the better distinguished, the more dilute the solution is; most favourable for simultaneous estimation are concentrations between  $10^{-5}$  and  $10^{-3}$  n. Under such conditions the majority of elements given in the table are well distinguishable on the polarographic curve;

process of electro-reduction	the "molar" deposition potential	deposition potential from $10^{-4}$ n. concentration
$Al^{+++} \rightarrow Al$	— 1.660 v.	— 1.76 v.
$Mn^{++} \rightarrow Mn$	— 1.326	— 1.50
$Cr^{++} \rightarrow Cr$	(— 1.2)	— 1.38
$Fe^{++} \rightarrow Fe$	— 1.114	— 1.27
$Co^{++} \rightarrow Co$	(— 0.9)	— 1.20
$Ni^{++} \rightarrow Ni$	(— 0.7)	— 1.06
$Zn^{++} \rightarrow Zn$	— 0.865	— 1.02
$Cr^{+++} \rightarrow Cr^{++}$	— 0.6	— 0.78
$Tl^{+} \rightarrow Tl$	— 0.151	— 0.41
$Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++}$	+ 0.2	— 0.0

however, the currents due to nickel and zinc coincide almost entirely and the "waves" of cobalt, iron and chromium practically coalesce into one.

To avoid these ambiguities it was necessary to treat the whole ammonium sulphide group first chemically, by precipitating hydroxides of iron, chromium and aluminium with ammonia in the presence of ammonium salts thus separating zinc, cobalt, nickel and manganese in solution. As will be shown below, each of the two sub-groups then allows simultaneous analysis for its metallic constituents.

### Experimental.

The ordinary polarographic arrangement has been used as described in previous communications of this series. An exceptionally sensitive Hartmann-Braun moving-coil mirror galvanometer has been used, giving 1 mm deflexion on the polarogram due to a current of  $1.1 \times 10^{-9}$  amp. (i. e. about ten-times more sensitive than usual).

The solutions were prepared from pure guaranteed specimens; however, as only their dilute solutions were used, the purity did not much matter here.

To remove the phenomena of maxima<sup>2)</sup> and to obtain invariable saturation currents<sup>3)</sup> on polarographic curves always lithium and barium chloride has been added to solutions to be about centinormal. Changes of concentrations and admixtures to the solutions were carried out in vessels from which air has been driven out by hydrogen.

For this purpose the burette and vessels as described in a previous communication<sup>2)</sup> were used. In each group all possible combinations of mixtures containing the reducible ions were made, e. g. to a ferrous

salt solution was gradually added that of a chromic salt, then that of an aluminium salt and finally a mixture of both; after each addition a curve was taken. In this manner 124 combinations of all possible mixtures were examined, the results of which are described in the following two paragraphs.

### *1. Solutions containing iron, chromium and aluminium salts.*

First qualitative and quantitative polarographic investigations were made concerning the deposition of single metals of this group. Thus the polarogram Fig. 1 shows the regular increase of the iron "wave" due to the deposition of ferrous ions from their dilute solution. The wave increases proportionally to the concentration, the concentration of 0·00095 m. giving rise to a "wave" 40 mms high, when the sensitivity of the galvanometer was decreased to  $1/100$ .

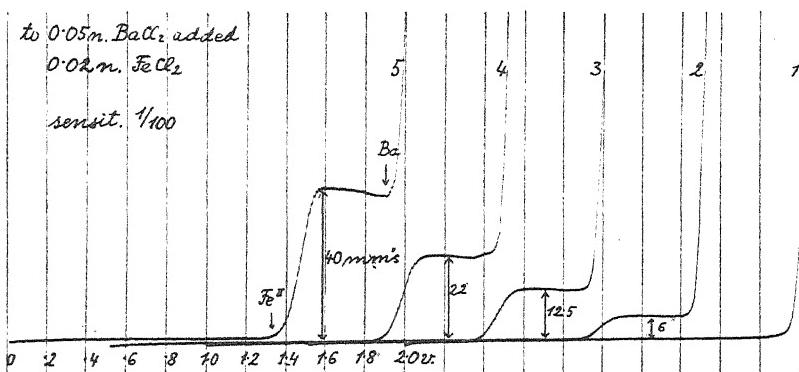


Fig. 1.

to 20 ccs 0·05 n.  $BaCl_2$  added:  
1. —, 2. 0·25 cc, 3. 0·5 cc, 4. 1 cc, 5. 2 ccs of 0·02 m.  $FeCl_3$ .

At first glance the increase of the height of wave does not seem strictly proportional to the concentration; however, if the dilution by increase of volume of the solution be considered which takes place after each addition and amounts, after the addition of 1 cc to 20 ccs, already to 5%, exact proportionality between the size of the "wave" and the concentration of reducible ions is ascertained.

When all the other factors influencing saturation currents, viz. temperature, rate of dropping (per 3 sec.), excess of indifferent electrolyte ( $BaCl_2$  and  $LiCl$ ) are kept constant, our quantitative measure for ferrous salts is 46 mms corresponding to 0·001 m., if the sensitivity of the galvanometer used is reduced to  $1/100$  exactly.

Identical polarographic "waves" at ca. — 1·3 v. were obtained with dilute solutions of ferrous ammonium sulphate, and even of ferric nitrate, although ferric ions are known to be reduced to ferrous ions at a considerably positive potential of + 0·2 v. (from the normal calomel zero). However, under the conditions as used by the present author, viz. when through the solution standing in contact with mercury hydrogen was bubbled for many hours, all ferric iron has been reduced to ferrous. Even if this reduction were not complete, i. e. if a considerable portion of ferric salt remained next to ferrous, the height of the "wave" at — 1·3 v. would still furnish an exact quantitative measure for all iron present in the solution, since ferric ions are reduced electrolytically already at positive potentials (at the beginning of the curve), so that at the reduction stage near — 1·3 v. all ions round the cathode are already ferrous.

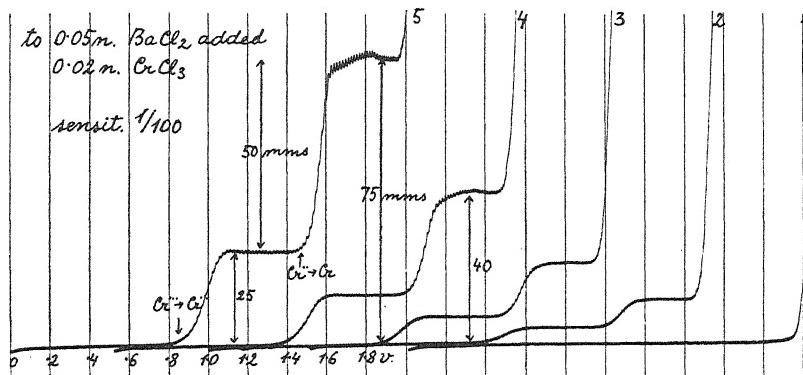
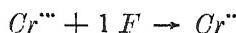
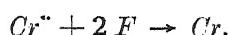


Fig. 2.  
to 20 ccs 0·05 n.  $BaCl_2$  added:  
1. —, 2. 0·5 cc, 3. 1 cc, 4. 2 ccs, 5. 4 ccs of 0·02 n.  $CrCl_3$ .

This double stage of reduction is, further, always encountered in electrolysis of solutions of the next metal in this group, viz. chromium.<sup>4)</sup> The polarogram Fig. 2. shows the characteristic course of the curve in presence of chromic salts. At ca. — 0·8 v. the current begins to rise for the first time forming a "wave" of exactly half that height which is attained after the second rise of the current at ca. — 1·4 v. The first process is known to be that of



and the second



The total height of the two "waves" amounts in the solution, in which 2 cc of 0·02 n.  $CrCl_3$  has been added to 20 ccs of the indifferent electrolyte, to 40 mms, just as in the previous case, when the same strength of ferrous solutions has been used. Thus here again a 0·002 n. solution produces a "wave" 46 mms high (sensitivity 1/100).

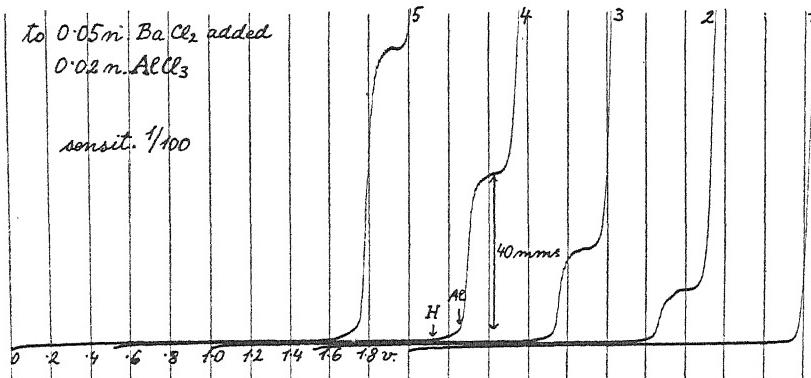


Fig. 3.

to 20 ccs 0·05 n.  $BaCl_2$  added:  
1. —, 2. 05 ccs, 3. 1 cc, 4. 2 ccs, 5. 4 ccs of 0·02 n.  $AlCl_3$ .

The third metal of this group, aluminium, presents no difficulties in the electro-reduction at the dropping mercury cathode.<sup>10)</sup> The polarogram Fig. 3. shows the aluminium "wave" increasing again strictly

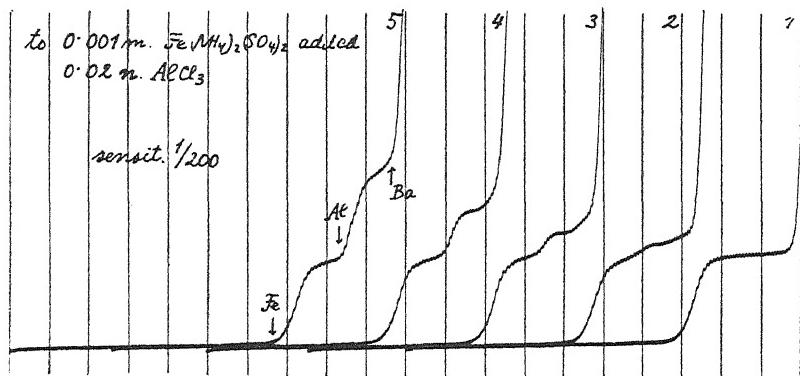


Fig. 4

to 20 ccs 0·001 m.  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$  added:  
1. —, 2. 0·25 cc, 3. 0·5 cc, 4. 1·0 cc, 5. 2·0 ccs of 0·02 n.  $AlCl_3$ .

proportionally to concentration. The curve 4 has been obtained after an addition of 2 cc 0·02 n.  $AlCl_3$  to 20 ccs and shows again a "wave" 40 mms high; here the "wave" has to be measured from the beginning of the steep increase, since the bend before that voltage is caused by the deposition of hydrions due to hydrolysis.

Next, binary mixtures were investigated. From these the couple iron-aluminium and chromium-aluminium presented no complication (e. g. see Fig. 4). However, the case when chromium and iron are simultaneously present leads to overlapping of waves. The polarogram Fig. 5 shows this behaviour. Additions of a ferrous solution to that of a chromic salt produce no new "wave" but merely an increase corresponding to the amount of ferrous salt added. Yet the second "wave" here cannot be mistaken for that of a pure chromic salt, since it is now more than twice as great as the first; thus if we subtract from the height of the second "wave" twice the height of the first one, the difference gives us a quantitative measure for the concentration of ferrous ions simultaneously present with chromic ions.

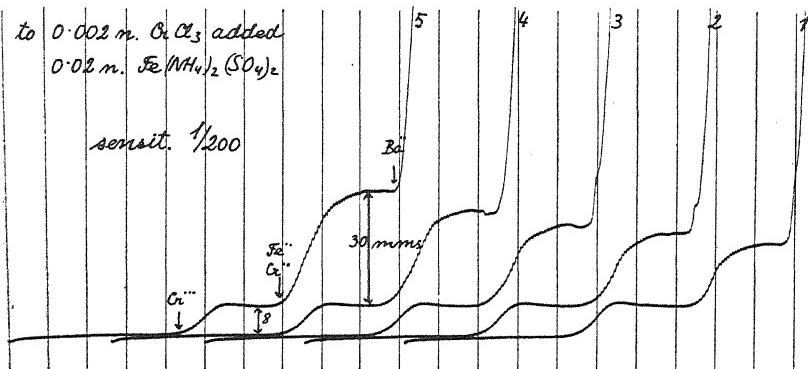


Fig. 5.

to 20 ccs 0·02 n.  $CrCl_3$  added:

1.—, 2. 0·25 cc, 3. 0·5 cc, 4. 1 cc, 5. 1·5 cc of 0·02 n.  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ .

Now all three metals of this group can be followed simultaneously, giving a curve of the type shown on the polarogram Fig. 6. Here to 0·001 n.  $CrCl_3$  an equivalent mixture of ferrous ammonium sulphate and aluminium chloride is added; the "waves" on curve 1 are due to the electro-reduction of 0·002 n.  $CrCl_3$  alone, the sum of their heights being 23 mms with  $1/200$  sensitivity, agreeing with the 46 mms height observed with a sensitivity  $1/100$ ; the curve 5 has been obtained after an addition of 2 ccs of the mixture to 20 ccs of the solution, so that

the solution became equally concentrated as regards the ions  $Cr^{III}$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Al^{III}$ , all being 0.0018 n. The total height is now 66 which is about three times the height of the first "wave", if the 10% dilution be taken into consideration.

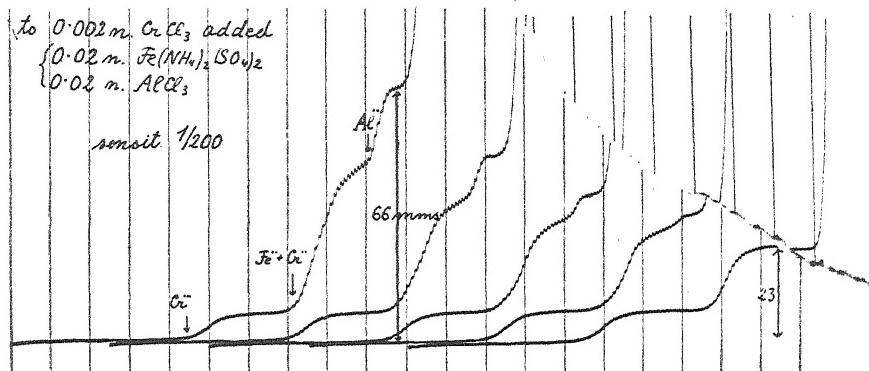


Fig. 6.

to 20 ccs 0.002 n.  $CrCl_3$  added:

1. —, 2. 0.25 cc, 3. 0.5 cc, 4. 1 cc, 5. 2 ccs of 0.02 n.  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ , 0.02 n.  $AlCl_3$ .

These relationships prove again the perfect additivity and independence<sup>5)</sup> which holds in this special sort of electrolysis in simultaneous deposition of ions from solutions containing mixtures of kations.

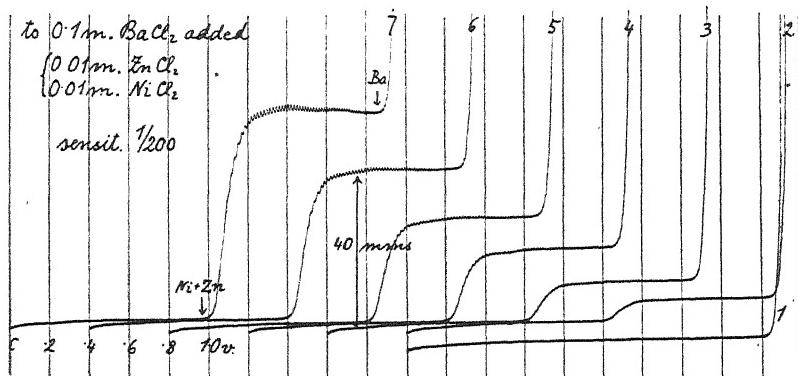


Fig. 7.

to 20 ccs 0.1 m.  $BaCl_2$  added:

1. —, 2. 0.25 cc, 3. 0.5 cc, 4. 1 cc, 5. 1.5 cc, 6. 2 ccs, 7. 3 ccs of the mixture 0.01 m.  $ZnCl_2$ , 0.01 m.  $NiCl_2$ .

## 2. Solutions containing salts of nickel, cobalt, zinc and manganese.

In this group the coincidence of the deposition of zinc and nickel prevents to draw any qualitative estimation concerning mixtures of their salts. Polarogram Fig. 7. shows how the deposition "waves", due to these two metals, are indistinguishable. Curve 6. has been obtained after 2 ccs of 0·01 m.  $NiCl_2$ ,  $ZnCl_2$  were added to 20 ccs of the indifferent electrolyte; the height of the conjoint wave, taken with  $1/200$  sensitivity, is 40 mms, which means that again a millimolar solution produces a "wave" ca 44 mms high with  $1/100$  sensitivity.

The couple nickel-cobalt is, however, distinguishable on the polarographic curve<sup>6), 7)</sup> as evident from the polarogram Fig. 8. The couple zinc-cobalt gives results similar to the previous case.

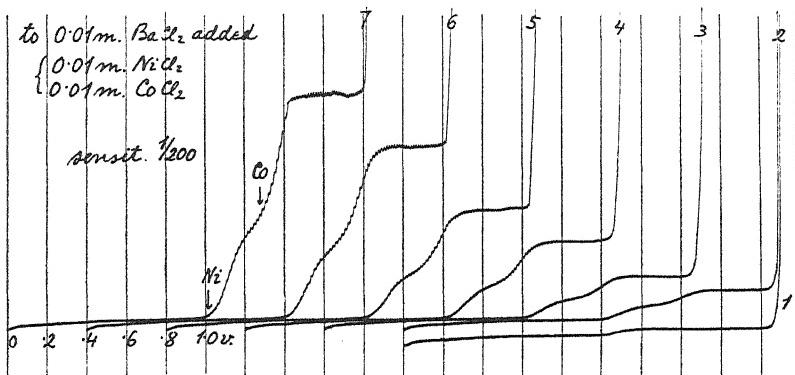


Fig. 8.

to 20 ccs 0·01 m.  $BaCl_2$  added :

1. —, 2. 0·25 cc, 3. 0·5 cc, 4. 1 cc, 5. 1·5 cc, 6. 2 ccs, 7. 3 ccs of the mixture 0·01 m.  $NiCl_2$ , 0·01 m.  $CoCl_2$ .

The couple zinc-manganese or nickel-manganese is very simple, as shown distinctly on the polarogram Fig. 9. The heights of the zinc as well as manganese "waves" are equal at equivalent concentrations, amounting to 20 mms when 2 ccs of 0·01 m.  $MnCl_2$  were added to 20 ccs 0·001 m.  $ZnCl_2$ . This, when recalculated for the sensitivity  $1/100$ , gives again waves 44 mms high corresponding to millimolar solutions.

An example of polarographic analysis of a ternary mixture, containing zinc, cobalt and manganese, is shown in Fig. 10. The second and third "wave" cannot be mistaken, yet that of zinc could equally be that of nickel. Although an experienced polarographist would

rather ascribe the first "wave" to zinc than to nickel, judging from the smoothly drawn part of the curve at  $-1.0$  v., which contrasts with the saw-like undulations on the curve in places where cobalt (and similarly nickel) is deposited, yet no precise indication could

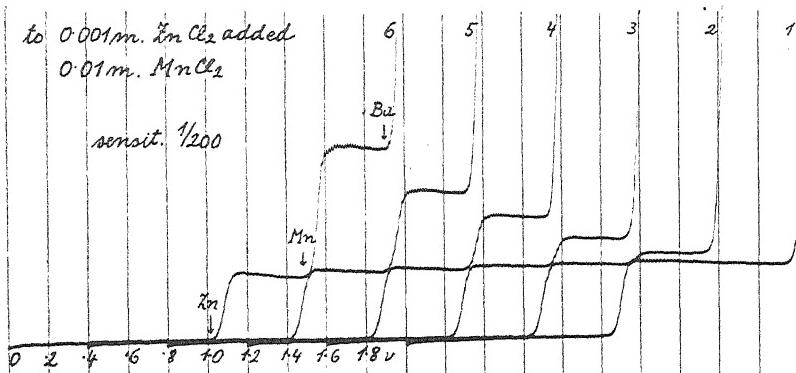


Fig. 9.

to  $20$  ccs  $0.001$  m.  $ZnCl_2$  added:  
1. —, 2.  $0.5$  cc, 3.  $1$  cc, 4.  $2$  ccs, 5.  $3$  ccs, 6.  $5$  ccs of  $0.01$  m.  $MnCl_2$ .

be derived from such curves as regards possible admixtures of nickel. Therefore special investigations were made in order to determine by the polarographic method the amount of zinc and nickel separately.

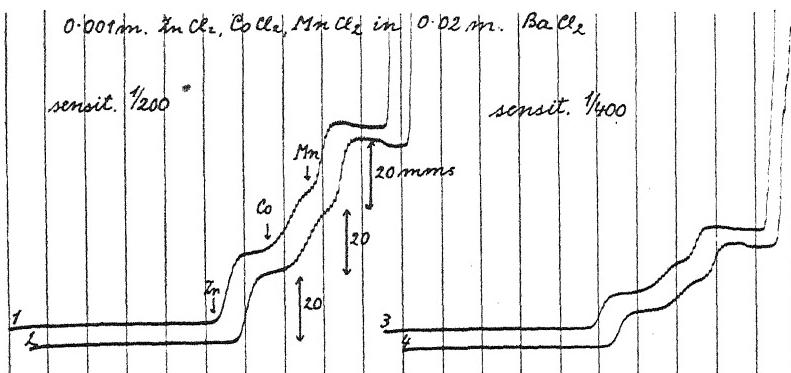


Fig. 10.

First the amphotericity of zinc hydroxide was made use of in precipitating the mixture of the whole group by excess of alkali, so that the basic hydroxides of nickel, cobalt and manganese were pre-

cipitated whilst that of zinc formed soluble zincate. The curve obtained after this precipitation showed the content of zinc by the height of the "wave" due to zinc deposition from the zincate solution<sup>8)</sup>. Yet there are several inconveniences in this way of separation: first the precipitated hydroxides of nickel, cobalt and manganese will certainly occlude some of the zinc in solution, furnishing, moreover, a mechanical obstacle to regular dropping of the mercury kathode. In very dilute solutions, where large sensitivities of galvanometer are to be used, the slight yet distinct amphotery of the hydroxides of cobalt and manganese<sup>9)</sup> would interfere. Further, the diffusion current due to zincates is about twice as large as the diffusion current of zinc in acidic solutions, so that the heights of "waves" had to be recalculated after the addition of alkali both for the volume change as well as for the diffusion velocity change.

Hence other re-agents were looked for which would transform zinc into a suitable complex from which it would deposit at a potential distinctly different from the other elements of this group, without causing any precipitation in solution. Fortunately enough oxalates were found to produce this desirable change. When a concentrated solution of ammonium oxalate is added to a solution containing salts of nickel, cobalt and manganese, their deposition at the dropping mercury kathode is shifted very considerably to more negative potentials so that their "waves" are almost indistinguishable from the current due to the decomposition of the ammonium salt.<sup>10)</sup>) Yet the zinc complex seems much less stable as it sustains a shift of the deposition of zinc only by ca. 0.3 volt, which circumstance allows that a distinct and well-measurable "wave" is produced before the decomposition voltage of ammonium oxalate. Fig. 11. shows this complex zinc-oxalate "wave" which increases strictly in proportion to the amount of zinc present in solution and amounts to 44 mms when the 0.001 m. zinc-solution is electrolyzed with  $\frac{1}{100}$  sensitivity.

The use of oxalate thus not only avoids the precipitate formation but possesses a great advantage for quantitative estimation that the dimensions of the zinc "wave" remain unchanged when zinc ions enter the complex.

According to this experience we may arrange the total analysis in the zinc, nickel, cobalt, manganese group as follows: The solution, to be analyzed, which may contain any anions (chlorides, sulphates,

---

<sup>8)</sup> For further details and polarograms see the present author's *Dissertation, Charles' University* 1931.

etc. also nitrates excepting bromate and iodate), and should be only, slightly acidic, is freed from atmospheric oxygen by bubbling hydrogen through it for several hours. This solution is then added from a burette in the atmosphere of hydrogen to a known amount of ca. 0.1 n.  $BaCl_2$  solution, which is investigated polarographically after

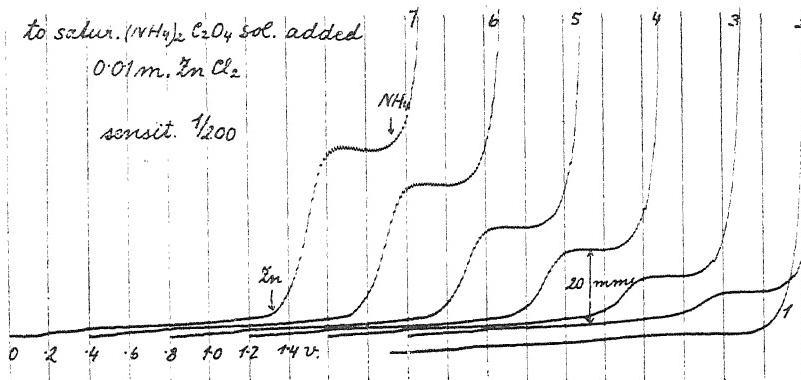


Fig. 11.

to 20 ccs satur. sol.  $(NH_4)_2C_2O_4$  added :

1. —, 2. 0.5 cc, 3. 1 cc, 4. 2 ccs, 5. 3 ccs, 6. 5 ccs, 7. 7 ccs of 0.01 m.  $ZnCl_2$ .

each addition until well measurable "waves" appear on the curves. The galvanometric sensitivity has to be chosen according to the degree of dilution of the constituents in the original solution. These curves indicate the content of cobalt and manganese each separately and the sum of nickel and zinc. Then the stopper of the electrolyzing vessel is removed and some crystals of pure ammonium oxalate are added, sufficient to make the solution practically saturated. Then again the curve is taken, which now records that height of the joint zinc-nickel "wave", which corresponds to zinc alone, so that the concentration of zinc may be measured directly and that of nickel as the difference between the original height of the zinc-nickel "wave" and that after the complex formation. Thallium, which also belongs to the same analytical sulphide group as metals here considered, is very easily distinguished by a well formed "wave" at about -0.4 v; its electro-reduction does not coincide nor interfere with any deposition here discussed.

The precision of such a quantitative estimation depends on the precision with which the height of a wave is measurable and constant; it lies within 5% of the absolute amount. Yet the sensitivity

is considerably great reaching down to concentrations  $10^{-5}$  molar still with the unchanged precision of 5%.

The author's thanks are due to Professor J. Heyrovský, who suggested this investigation and helped in working it out.

*Received June 15 th, 1931.*

*The Physico-chemical  
Institute of the Charles' University,  
Prague.*

### Summary.

In the search for a systematic polarographic analysis aqueous solutions, containing elements of the ammonium sulphide group, were investigated to find conditions for a qualitative and quantitative estimation of several constituents simultaneously present. The indications are derived from current-voltage curves obtained in electrolysis with the dropping mercury kathode.

It has been found that in the subgroup iron, chromium, aluminium the content of each of the three metals in solution may be simultaneously estimated. The solutions must be diluted to  $10^{-4}$  till  $10^{-3}$  m. and be only faintly acidic.

In the subgroup zinc, nickel, cobalt, manganese, under similar conditions cobalt and manganese are directly determinable, whilst zinc and nickel, depositing conjointly, are indistinguishable from each other; yet after the addition of ammonium oxalate nickel, cobalt and manganese form more stable complexes than zinc, which then alone causes a well measurable "wave" on the polarographic curve. Thus zinc is estimated directly and nickel from the difference.

### Literature:

- <sup>1)</sup> K. Suchý: *Collection 3*, 354 (1931).
- <sup>2)</sup> N. V. Emelianova and J. Heyrovský: *Trans. Faraday Soc.* 24, 257 (1928).
- <sup>3)</sup> I. Šlendyk: *Collection 3*, 385 (1931).
- <sup>4)</sup> N. Demassieux et J. Heyrovský: *J. Chim. phys.* 26, 219 (1929).
- <sup>5)</sup> M. Pavlík: *Collection 3*, 223 (1931).
- <sup>6)</sup> N. V. Emelianova: *Rec. Trav. Chim.* 44, 528 (1925).
- <sup>7)</sup> R. Brdička: *Collection 3*, 396 (1931).
- <sup>8)</sup> J. Heyrovský: *Trans. Faraday Soc.* 19, 692 (1924).
- <sup>9)</sup> B. Schrager: *Collection 1*, 275 (1929).
- <sup>10)</sup> J. Heyrovský and M. Omelčenko: *Věstník VI. sjezdu čsl. přírodozpytců, lékařů a inženýrů*, II., p. 25, 43 (1928).

# POLAROGRAPHIC STUDIES WITH THE DROPPING MERCURY KATHODE. — PART XXIV. — DISAPPEARANCE OF ADSORPTION CURRENTS AT THE ELECTROCAPILLARY ZERO POTENTIAL

by J. HEYROVSKÝ and E. VASCAUTZANU.

## Introduction.

From several reasons, repeatedly given,<sup>1-9</sup>) two sorts of currents are distinguished, which constitute current-voltage curves recorded in electrolysis with the dropping mercury cathode:

1. "diffusion" or "saturation" currents, which are limiting currents furnishing the practically horizontal portions on current-voltage curves

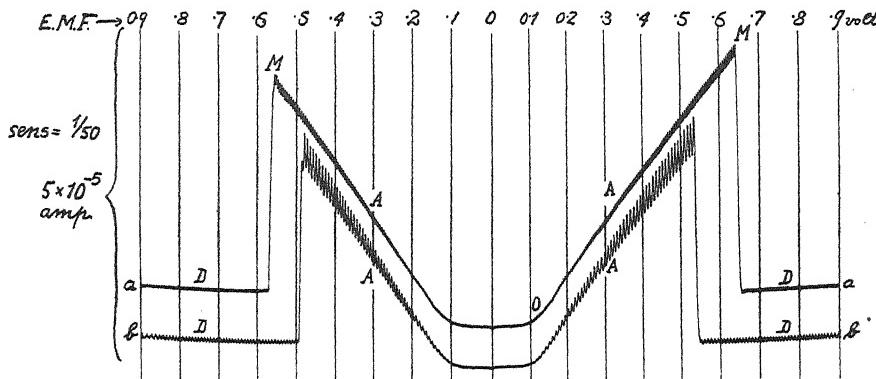


Fig. 1.

A discontinuous maximum due to the electro-reduction of atmospheric oxygen in 0.01 n.  $LiOH$ ; curve *a*: drop-time 6.7 sec.; curve *b*: drop-time 3.2 sec.

(part *D* Fig. 1). They are independent of voltage, depending only on diffusion velocity of reducible particles; at the applied voltage at which they occur the interface of the cathode is supposed to be exhausted from the reducible substance, which is imagined to reach it by diffusing through the exhausted layer. The current is thus limited by diffusion

velocity; considerable polarization of the cathode is here ascribed to "concentration polarization." The "diffusion" currents are strictly proportional to the concentration of reducible matter.

2. "adsorption" currents, furnishing the ascending portion of a maximum on current-voltage curves, a phenomenon which is reproducible only at a dropping mercury cathode (part A, Fig. 1). They strictly change according to Ohm's law and are consequently influenced by resistance in the electrolyte and circuit. "Adsorption" currents are terminated at a certain applied voltage by an acute (*M*, Fig. 1) or rounded (see Fig. 3) maximum; at still greater voltage the current changes to that of "diffusion", discontinuously or continuously. If the applied voltage is decreased down to zero, the same phenomenon appears (see the left hand side of polarogram Fig. 1); in this reversed polarization only the portion *D* is somewhat longer than in the curve obtained by increasing the applied voltage from zero to 0·9 volt (comp. the right hand side of polarogram Fig. 1). However, the curves with rounded maxima coincide exactly, whether repeated with increasing or decreasing applied voltage. There might be several — acute or rounded — maxima on one current-voltage curve.<sup>6)</sup> Practically no increase of polarization occurs during the "adsorption" current.<sup>6)</sup> The maximum of the current is neither proportional to the reducible matter in solution nor to the "diffusion" current which follows. The shape of the curve is, of course, independent of the velocity with which current is recorded, i. e. no time effect is observable.

Curves showing "adsorption" currents with maxima are easily transformed into curves with "diffusion" currents only, whilst maxima are suppressed. Such a suppression of maxima is effected by very small amounts of adsorptive substances, like soap, organic dyes, aromatic compounds, adsorbable electrolytes, or by large concentrations of surface inactive electrolytes. This suppressive activity may be expressed by the dilution in which the maximum current is lowered to its half value. About this suppressive activity the same rule has been found to hold<sup>2)</sup> <sup>6)</sup> as in the precipitation of suspensoids (lyophobe colloids) viz. that the suppressive activity increases greatly with the valency of the adsorbable ion, following the Hardy-Schulze's relationship.

The analogy is found to go so far that even "negative" maxima are distinguished, which — like negative colloids — are thrown down by adsorbable cations, whilst anions effectively suppress "positive" maxima. This polarity of maxima is derived<sup>6)</sup> according

to the position of maxima at kathodic potentials more positive or more negative than the "electrocapillary" or "absolute zero" potential, which corresponds to the maximal interfacial tension of polarized mercury. This occurs in solutions of chlorides, sulphates or nitrates at  $-0.56$  v. from the normal calomel zero and is usually determined from the voltage corresponding to the apex of the "electrocapillary parabola" (surface-tension — kathodic potential curve). At potentials more positive than the "electrocapillary zero" the interface is supposed to be positively charged and hence anions are there effective, adsorbing at the oppositely charged surface and hereby lowering the "adsorption maximum". On the other hand maximal currents arising at kathodic potentials which are more negative than the "electrocapillary zero" are especially sensitive to the presence of di- or tri-valent cations, being easily suppressed according to the Hardy-Schulze rule.

Obviously the adsorbed ions or molecules lower the current by adsorbing to the kathodic interface and hereby pushing out the reserve of reducible matter adsorbed there.

According to this picture maximal currents must be due to electro-reduction of matter, which accumulates at the interface by adsorption. Indeed reducible substances which are known to be considerably adsorptive i. e. "surface active" produce in electrolysis on current-voltage curves most prominent maxima (e. g. ions of heavy or high-valent metals, aromatic nitro-derivatives, unsaturated organic acids, whilst not adsorptive, "surface inactive", substances lead on electrolysis to ordinary diffusion currents (e. g. monovalent light metals, acetaldehyde hydrogen peroxide).

Thus the general rule holds that substances, which — when electro-reduced — cause on current-voltage curves prominent maxima, also effectively suppress maxima due to other reducible substances; on the other hand substances, which when reduced do not cause any maxima on curves but lead merely to "diffusion" currents, are ineffective in suppressing maxima due to the reduction of other substances. Without adsorbability there cannot be any maximum developed, nor can this be suppressed without adsorbable matter.

Basing on these facts authors<sup>3) 5) 9)</sup>, were able to deduce adsorbabilities of various substances e. g. in the series of fatty acids,<sup>3)</sup> organic dyes,<sup>9)</sup> inorganic anions,<sup>5)</sup> the results agreeing with those derived by other methods.

For these reasons the maximal currents are termed "adsorption" currents.

## Experimental.

The aim of this investigation was to follow the phenomena at the transition of "positive" maxima into the "negative" ones. This idea occurred to the present authors in the estimation of the adsorbability of kations according to the series of electro-deposition potentials shown at the dropping mercury cathode. Thus mercuric, cupric, thallic, plumbous ions, depositing at potentials by 0·2 to 0·6 v. more positive than the "electrocillary zero" were ascertained to cause by their deposition very prominent "positive" maxima; on the other hand zinc, nickel, cobalt and manganese, depositing at potentials 0·4 to 0·9 v. more negative are known to lead to prominent "negative" maxima. The curves were obtained in the usual polarographic manner; all solutions were electrolysed in absence of atmospheric oxygen and additions made in the atmosphere of hydrogen.

An interesting case occurred in the electrolysis of solutions of cadmium chloride or sulphate, which although concentrated sufficiently as the above solutions giving marked maxima, exhibited no maxima on current-voltage curves, but merely diffusion currents. This striking fact was first ascribed to some unknown impurity, which might have suppressed the maximum due to the deposition of cadmium. Yet carefully purified specimens of these salts, just as original Kahlbaum and Merck samples "*pro analysi*" always gave solutions yielding no maximum on the polarographic curve.

In accordance with these results older polarograms were found\*) confirming this exception to hold. Yet other cadmium solutions than those of chlorides or sulphates give on electrolysis curves with maxima accompanying the "wave" of electro-deposition of cadmium. Thus Fig. 2 shows how a gradual addition of ammonia changes the "diffusion" current due to the deposition of cadmium ions into an "adsorption" current terminating in an acute maximum. Now ammonia forms complexes with cadmium ions and this consequently causes a shift of the deposition potential of cadmium to more negative values. Thus the cause of the appearance of a maximum has here to be ascribed to the change of the cathodic potential. This becomes at once comprehensible when we consider the deposition potential at which cadmium deposits at the dropping mercury cathode from dilute solutions of chloride or sulphate: it is — 0·51 to — 0·56 v. from the normal calomel zero, i. e. *almost coinciding with the "electrocillary zero"*. The deposition of cadmium ions furnishes thus the

---

\*) V. Nejedlý, *Dissertation, Charles University, 1927.*

transition from the "positive" maxima to the "negative" ones and the experiments show that at this transition, i. e. at the "absolute zero", *no adsorption phenomena are displayed*, which signifies that under that condition adsorptive forces must vanish.

There are two ways in which can be experimentally proved that no adsorption is displayed at the "electrocapiillary zero", i. e. at the maximum of interfacial tension of polarized mercury:

1. by shifting the deposition potential of ions over the "electrocapiillary zero" potential, and
2. by shifting the "electrocapiillary zero" potentials over the deposition potential of the reducible substance.

In each of these two cases the transition phenomenon has to be encountered, viz. the disappearance of maximum.

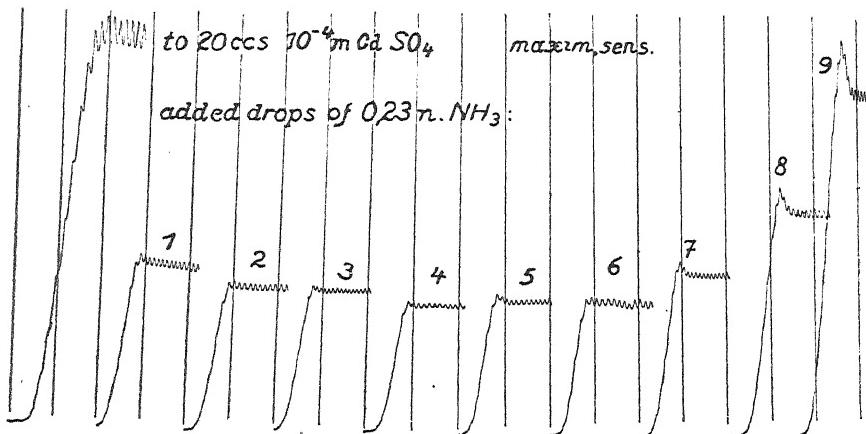


Fig. 2.

#### *Shifting the deposition potential over "electrocapiillary zero".*

An example of this furnishes already Fig. 2. The deposition potential from  $10^{-4}$  m.  $CdSO_4$  is  $-0.565$  v.,<sup>10)</sup> coinciding with the "electrocapiillary zero"; in ammoniacal solution the deposition potential of cadmium is shifted to  $-0.7$  v. Thus the first drops of ammonia place the deposition current to the negative branch of the electrocapillary parabola and hence a "negative" maximum arises.

Cadmium salt solutions containing an excess of alkali cyanide furnish polarographic curves showing also distinct maxima. This is well comprehensible since cadmium deposits in such complex cyanide solutions at about  $-1.0$  v. from the calomel zero, i. e. at ca  $-0.3$  v. from the "electrocapiillary zero".

Polarogram Fig. 3 has been obtained in using this shift of the deposition potential. In the presence of a trace of iodide ions solutions of cadmium nitrate show a prominent "positive" maximum, the cause of which will be explained below. A concentrated solution of

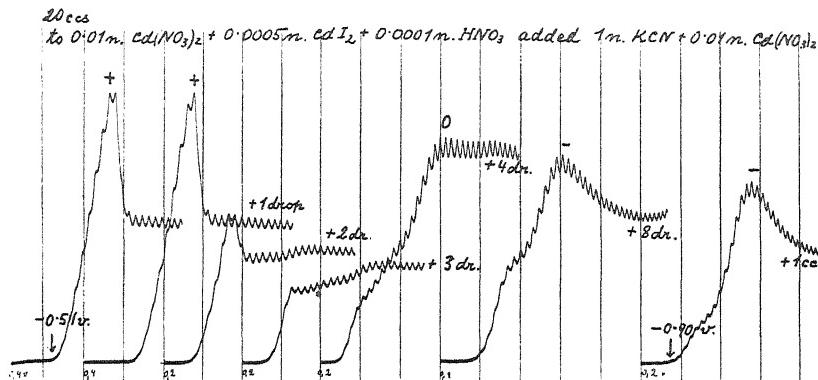


Fig. 3.

potassium cyanide was now added by drops to this solution, converting free cadmium ions into cyanide complexes. The deposition potential was thus made more negative, first coinciding with the "electrocapillary zero" — in which case the maximum disappeared.

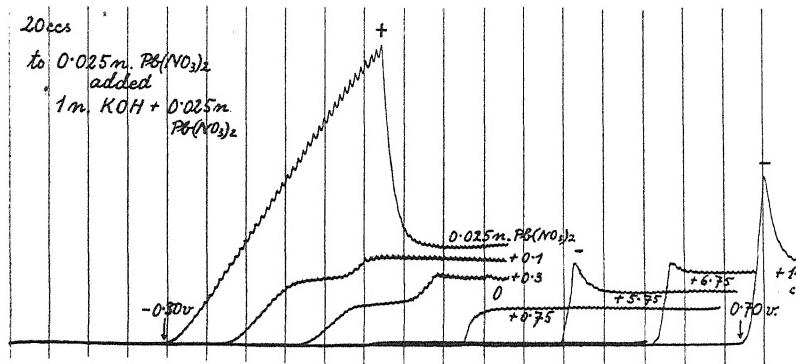


Fig. 4.

entirely — and after more additions, becoming considerably negative and causing thus a “negative” maximum on the curve.

Yet cadmium is not the only substance which can be electro-reduced in the neighbourhood of  $-0.56$  v. from the calomel zero. E. g. lead is deposited from its simple salt solutions at about  $-0.4$  v. and from zincate at about  $-0.7$  v. from the calomel zero. Hence

on converting a plumbous solution into that of a plumbite, the "electrocapillary zero" deposition potential must be overstepped and thus a change of the positive into a negative maximum encountered. That this is so is shown in Fig. 4.

The addition of 0.75 cc of n. KOH was sufficient to shift the deposition potential of lead so near to the "electrocapillary zero" that the "adsorption" current entirely vanished. The height of the "diffusion" current varies here owing to a partial precipitation of plumbous hydroxide.

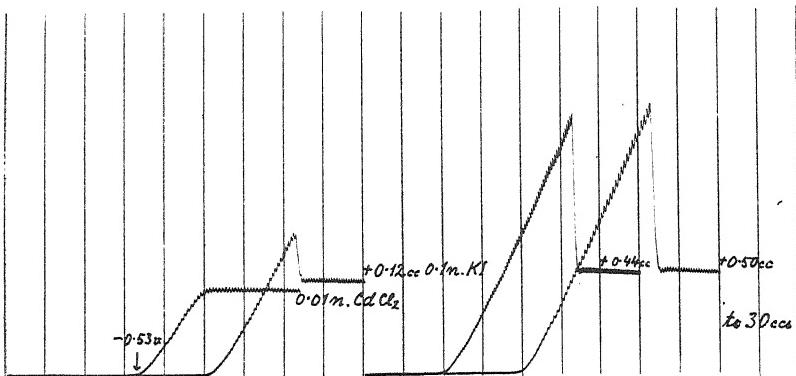


Fig. 5.

#### *Shifting the "electrocapillary zero" over the deposition potential.*

Another method to effect the transition of "positive" to "negative" maxima is based on the known experience that the "electrocapillary zero" represents no constant potential, but that it is largely influenced by adsorptive substances, notably iodides, thiocyanates and sulphides, which are able to shift the apex of the electrocapillary parabola by 0.2 to 0.5 v. towards more negative potentials.

Fig. 5 shows the effect of such a shift of the "electrocapillary zero" due to small additions of potassium iodide. The simple "saturation" current, which accompanies the deposition of cadmium from its chloride solution changes in the presence of traces of iodide into an "adsorption" current, because the "electrocapillary zero" is by this addition far removed from the deposition potential and the interface is again positively charged.

The small traces of iodides which suffice to evoke the maximum indicate that not the complexity of cadmium iodide formed but the shift of the "zero" is the real cause of the appearance of the maximum.

This shift of the "electrocapillary zero" explains further why electrolysis of any solution of cadmium iodide causes a very marked maximum on the current-voltage curve (see Fig. 6) whilst electrodeposition from chlorides and sulphates of cadmium is never accompanied by a maximum.

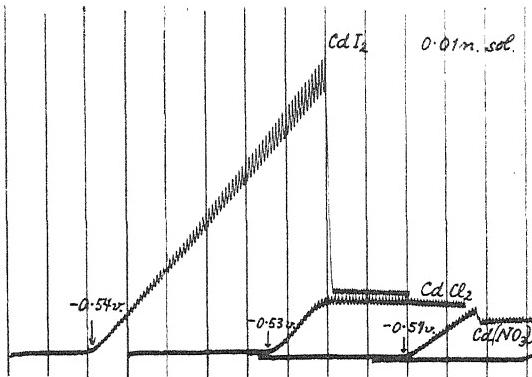


Fig. 6.

Solutions of cadmium nitrate equivalent to those of chlorides or sulphates show a small maximum, no doubt owing to the very, slight suppressive activity of nitrate ions (comp.<sup>8</sup>).

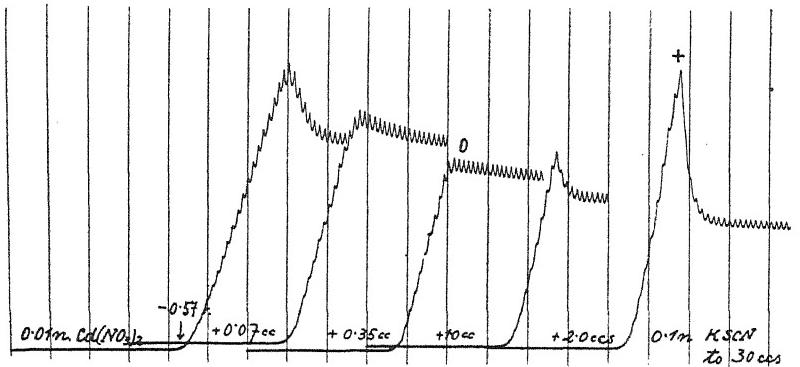


Fig. 7.

Thiocyanates produce the same effect as iodides. Fig. 7. illustrates this showing the gradual development of a prominent positive maximum, whilst the "electrocapillary zero" is shifted to the right. The disappearance of the small maximum observable on the curve of the pure cadmium nitrate solution suggests that this first maximum was negative.

In a similar manner a maximum may be evoked on the current-voltage curve showing the reduction of chromic ions to chromous at  $-0.6$  v. or the reduction of maleic acid at  $-0.58$  v. The latter case, pointed out by Dr. Herasymenko, is illustrated by Fig. 8. The acute negative maximum, which accompanies the electro-reduction of maleic acid at the dropping mercury cathode vanishes entirely when the "zero" is placed to more negative potentials so that it coincides with the reduction potential of this unsaturated acid; as soon as the "zero" becomes still more negative, a positive maximum develops.

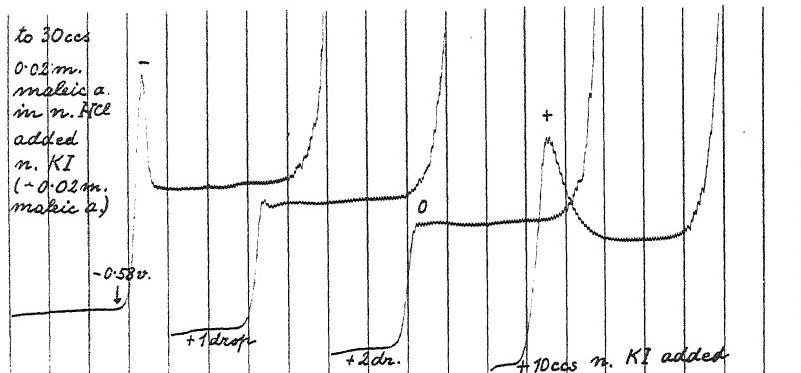


Fig. 8.

The proof of the disappearance of the "adsorption" current in the case of the reduction of fumaric acid is of importance, as it shows that at the "electrocapillary zero" adsorption vanishes also for nonelectrolytes. It has been deduced<sup>11)</sup> that in electrolysis of acidic solutions of maleic acid (0.02 m. in n. *HCl*) only undissociated molecules are reduced; the absence of any adsorption current when this reduction potential coincides with the "electrocapillary zero" thus proves that not only ionic but even molecular adsorption ceases, when the electrode interface changes its sign, i. e. when it is not electrical. A special investigation of the adsorption of organic dyes<sup>9)</sup> furnishes further evidence that near the "electrocapillary zero" adsorption of the dye molecules is considerably lessened.

## Conclusions.

The disappearance of polarographic "adsorption" maxima at the kathodic potential of maximal interfacial tension of mercury proves conclusively that this phenomenon of maximum has been rightly

ascribed to the action of adsorption, and that it is not due to some complication in charging the dropping mercury kathode.

Thus the "adsorption" current is furnished by discharging the ions which are adsorbed at the interface, and stored there by adsorption, whilst during the "diffusion" current ions have to diffuse to the interface which is already exhausted.

The cause of the polar adsorption must be a potential drop at the kathodic interface which changes sign at the "electrocapillary zero". It is thus a Freundlich's adsorption potential,  $\zeta$ , which stretches from the electrode surface into the mobile interior of solution. This electrokinetic  $\zeta$  potential is, of course, widely different — although interdependent — from the thermodynamic Nernst's electrolytic potential; we are consequently not justified in drawing any conclusions about the "absolute zero" potential from the phenomena of electrocapillarity of mercury, which rather belong to electrokinetics.

The dropping mercury kathode furnishes a continually renewed electrode surface; if on each mercury drop reducible matter can adsorb, in an amount sufficient to form a reserve for the electro-deposition, the adsorption current is constituted.

Such a reserve may be stored, i. e. the electrode can remain unpolarizable only at such voltages, at which the current density i. e. the rate of electrodeposition per unit area is not greater than the amount adsorbed per unit time to unit area. Let us denote the latter quantity as "rate of adsorption". Then the condition for the maximal current is that voltage at which the current density is slightly less than the rate of adsorption (expressed in electro-chemical equivalents).

Now experience has shown that a maximal current is easily transformed into the "diffusion" one by the addition of other surface-active substances, which accumulate at the electrode interface. This suggests that in the change of the maximal current to the diffusion one is provoked by a similar action. As soon as the voltage of the maximum is overstepped, the rate of electro-deposition surpasses the rate of adsorption, in consequence of which an exhaustion of the reducible ions ensues at the interface. At this instance other adsorbable particles, which are not reducible at that voltage, fill up the places of the removed ions and thus keep the surface of the kathode almost free from the depositing ions. Thus "concentration polarization" is maintained and the current is furnished only by the ions which diffuse through the exhausted interfacial layer.

The particles which are supposed to cover the surface adsorbing to it firmly under the gradiant of the  $\zeta$  potential might be ions of

other electrolytes present in the solution or even molecules of water, which — owing to their dipole character — are liable to be drawn into the electric field at the cathodic interface and remain there deformed by polarization.

The authors are obliged to Mr. L. Schwaer for the preparation of some polarograms.

*Received Jan. 21st. 1931.*

*The Physico-chemical Institute,  
Charles' University, Prague.*

### Summary.

The characteristic reproducible maxima which appear on current-voltage-curves in electrolysis with the dropping mercury cathode, arising at various cathodic reduction potentials, disappear when the reduction potential of the reducible substance coincides with the potential at which the interfacial tension of polarized mercury is maximal.

At this "electrocapillary zero potential", which is in solutions of chlorides or sulphates at  $-0.56$  v. from the normal calomel zero, cadmium deposits causing on the polarographic curve merely a simple diffusion "wave"; this is, however, converted into a maximum, if reagents are added which either change the deposition potential of cadmium (e. g. cyanide or ammonia), or which change the position of the "electrocapillary zero" (e. g. iodide or thiocyanate). In this way "positive" maxima can be changed in "negative", disappearing at the transition.

The same has been found to hold in the electro-deposition of elements which deposit near  $-0.56$  v., e. g. lead and chromium. Even maxima due to electro-reduction of undissociated molecules, e. g. of maleic acid, disappear entirely, as soon as their reduction potential coincides with the "electrocapillary zero".

These phenomena demonstrate that adsorption at an electrode vanishes at the cathodic potential, at which the movable part of the interfacial potential changes sign.

### Literature:

- <sup>1)</sup> J. Heyrovský: *Čas. čsl. lekárnictva* 7, 242 (1927).
  - <sup>2)</sup> N. V. Emelianová and J. Heyrovský: *Trans. Faraday Soc.* 24, 257 (1928).
  - <sup>3)</sup> J. Rasch: *Collection* 1, 560 (1929).
  - <sup>4)</sup> M. Dillinger: *ibid.* 1, 638 (1929).
  - <sup>5)</sup> E. Varasová: *ibid.* 2, 8 (1930).
  - <sup>6)</sup> J. Heyrovský and M. Dillinger: *ibid.* 2, 626 (1930).
  - <sup>7)</sup> J. Heyrovský and R. Šimůnek: *Phil. Mag.* 7, 951 (1929).
  - <sup>8)</sup> P. Herasymenko, J. Heyrovský, K. Tančakivský: *Trans. Faraday Soc.* 25, 152 (1929).
  - <sup>9)</sup> B. Raýman: *Collection*, 3, 314 (1931).
  - <sup>10)</sup> M. Dobryszycki: *ibid.* 2, 134 (1930).
  - <sup>11)</sup> P. Herasymenko: *Z. Elektrochem.* 34, 74 (1928).
-

## SUR LA PREPARATION DU 1.5- ET DU 1.8-DIMETHYL-NAPHTALÈNE

par V. VESELÝ et F. ŠTURSA.

(Exécuté avec l'aide de la Masarykova Akademie Práce.)

Dans la communication précédente<sup>1)</sup> il a été signalé que F. Mayer et A. Sieglitz<sup>2)</sup> avaient obtenu le 1.2-diméthyl-naphtalène à partir du 1-bromo-2-méthyl-naphtalène, en dédoublant le bromure de 2-méthyl-1-naphtyl-magnésium sous l'action du sulfate diméthylique. La méthode dont ces auteurs s'étaient servis a été trouvée par A. Werner et F. Zilkens<sup>3)</sup> et simultanément par J. Houben.<sup>4)</sup> Occupés d'une étude systématique de cette réaction, nous avons réussi à obtenir ainsi plusieurs diméthyl- et triméthyl-naphtalènes inconnus jusqu'ici. Les essais entrepris à ce sujet n'étant pas encore terminés, nous nous bornons à décrire pour le moment la préparation du 1.5- et du 1.8-diméthyl-naphtalène.

*1.5-Diméthyl-naphtalène.* — 1.8 gr de magnésium en tournures très fines et 50 cc. d'éther anhydre sont introduits dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur et d'un tube pour faire passer l'azote. Afin que le métal entre facilement en réaction, on ajoute d'abord quelques gouttes d'iodure de méthyle. Lorsque la réaction devient vive, on laisse tomber goutte à goutte, avec agitation, 17 gr de 1-méthyl-5-bromo-naphtalène.<sup>5)</sup> Pour éviter l'accès d'air, on effectue l'opération dans un courant d'azote. La réaction se faisant avec dégagement de chaleur, on ne commence à chauffer que vers la fin. La dissolution du magnésium terminée, on laisse refroidir, après quoi on ajoute, goutte à goutte et avec agitation, une solution éthérée de 12 gr de sulfate diméthylique. Le mélange s'échauffe alors spontanément et se prend bientôt en une masse épaisse. On chauffe le produit réactionnel pendant 2 heures au bain-marie et on le décompose par  $H_2SO_4$  dilué (1:5). La liqueur éthérée est séparée dans un entonnoir à robinet, et desséchée par du sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du dissolvant, le résidu se présente sous forme d'une huile qui se prend, après un jour, partiellement en cristaux.

Le diméthyl-naphtalène obtenu est séparé par essorage du liquide oléagineux, et purifié par entraînement à la vapeur d'eau. Cristallisé dans l'alcool méthylique étendu, il forme des lamelles nacrées, sublimables, d'une odeur caractéristique, très facilement solubles dans la benzine de pétrole, fusibles à 77—78°. Rendement 3·8 gr.

Analyse:

Substance 0·1673 gr,  $CO_2$  0·5656 gr,  $H_2O$  0·1206 gr.

$C_{12}H_{12}$ : Calculé C 92·30%, H 7·70%.

Trouvé C 92·19%, H 8·00%.

Le picrate, obtenu par mélange, en solution alcoolique, de quantités équivalentes d'acide picrique et de 1.5-diméthyl-naphtalène, est en longues aiguilles jaunes, fondant à 137—138°.

Analyse:

0·2060 gr d'acide picrique, 9·13 cc. de N/10 NaOH,

0·2060 gr de picrate, 5·34 cc. de N/10 NaOH.

$C_{18}H_{15}O_7N_3$ : Calculé: teneur en acide picrique 59·5%.

Trouvé: » » » » 58·5%.

**1.8-Diméthyl-naphtalène.** — Nous avons préparé ce corps en suivant exactement le mode d'obtention décrit à propos de la préparation du 1.5-diméthyl-naphtalène. En partant de 1·7 gr de 1-méthyl-8-bromo-naphtalène nous avons obtenu 0·4 gr d'une huile qui ne se solidifiait pas à — 20°. L'hydrocarbure a été transformé en picrate, qui cristallise dans l'alcool en petites aiguilles jaunes, fondant à 143—144°. Mêlangé au picrate du 1-méthyl-naphtalène, fusible à 141—142°, il montre une dépression du point de fusion considérable, ce qui prouve que les deux corps ne sont pas identiques.

Analyse:

0·1039 gr d'acide picrique, 4·99 cc. de N/10 NaOH,

0·1039 gr de picrate, 2·95 cc. de N/10 NaOH.

$C_{18}H_{15}O_7N_3$ : Calculé: teneur en acide picrique 59·5%.

Trouvé: » » » » 59·1%.

*Laboratoire de Chimie organique  
à l'École Polytechnique tchèque de Brno  
(Tchécoslovaquie).*

### Bibliographie:

<sup>1)</sup> V. Veselý et A. Medvedeva: Sur la préparation du 2.8-diméthyl-naphtalène. — <sup>2)</sup> Ber. 1922, 55, 1853. — <sup>3)</sup> Ber. 1903, 36, 2116. — <sup>4)</sup> Ber. 1903, 36, 3083. = <sup>5)</sup> Collection, 1930, 2, 157.

## OBSERVATIONS VARIÉES SUR LES HYDRAZONES ET OSAZONES SUCRÉES

par E. VOTOČEK et F. VALENTIN.<sup>1)</sup>

### Caractérisation des composants sucrés des hydrazones et osazones.

L'identification des hydrazones et osazones dans le diagnose des sucres s'effectue ordinairement en déterminant le point de fusion et le pouvoir rotatoire. Toutefois, on ne se contente généralement pas de la détermination des dites constantes. Si l'on dispose d'une quantité suffisante de substance, on tâche plutôt d'opérer encore l'identification du sucre à l'état libre, ce qui se fait ordinairement après dédoublement de l'hydrazone au moyen de la méthode à l'aldéhyde benzoïque (Herzfeld) ou à l'aldéhyde formique (Ruff et Ollendorf).

Si la quantité d'hydrazone disponible est par trop faible, la mise en liberté du sucre n'est point commode. En pareil cas, on peut toutefois aisément reconnaître au moins la série à laquelle appartient le composant sucré, si l'on soumet l'hydrazone, ainsi que le montra l'un de nous<sup>2)</sup> il y a bien des années, à la distillation avec de l'acide chlorhydrique dilué (le mieux à 12%).

Les hydrazones à base de pentose donnent du furfurol, celles à base de méthylpentose, du méthylfurfurol, celles enfin à base d'hexose, ni l'un ni l'autre. Le furfurol du distillat chlorhydrique se laisse facilement reconnaître par la phloroglucine +  $HCl$ , avec lesquels il donne un précipité presque noir, le méthylfurfurol fournit d'une manière analogue un précipité rouge, le distillat chlorhydrique d'une hydrazone hexosique, enfin, n'est pas précipité par le réactif phloroglucinique.

<sup>1)</sup> Publié en langue serbocroate à l'« Arhiv za Hemiju i Farmaciju », année 1931, n° 4.

<sup>2)</sup> E. Votoček: Příspěvek ku rozpoznávání cukrů (Contribution au diagnose des sucres), *Listy Chemické* 1902, XXVI, 122.

Voici quelques essais à titre documentaire:

Mis en œuvre	Volume du distillat chlorhydrique	Après addition de phloroglucine
0·33 gr de benzylphénylhydrazone d'arabinose l . . . . .	180 cc.	précipité noir abondant
0·2 gr de benzylphénylhydrazone de xylose d . . . . .	180 cc.	précipité noir abondant
0·3 gr de benzylphénylhydrazone de galactose d . . . . .	180 cc.	pas de précipité
0·3 gr de benzylphénylhydrazone de rhamnose l . . . . .	180 cc.	précipité rouge abondant
0·3 gr de benzylphénylhydrazone de rhodéose (extrait de jalapine) . . . . .	180 cc.	précipité rouge abondant
0·3 gr de benzylphénylhydrazone de rhodéose (extrait de convolvuline) . . . . .	180 cc.	précipité rouge abondant

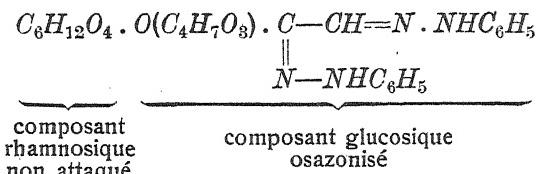
Comme on le voit, la sensibilité de l'essai est considérable. Elle se laisse d'ailleurs augmenter si le premier distillat chlorhydrique est soumis à une nouvelle distillation sur du sel marin: Dans un cas donné, 0·06 gr de méthylphenylhydrazone de rhamnose (provenant de la solanine) ont été distillés avec de l'acide chlorhydrique à 12% jusqu'à ce que le volume du distillat eût atteint 180 cc. Ce distillat a été saturé de sel marin, puis distillé à nouveau. Au premiers 10 cc. récoltés on a ajouté un peu de phloroglucine pulvérisée. Au bout d'un certain temps on vit apparaître un précipité très nettement rouge de phloroglucide de méthylfurfurol.

En un mot, dans l'exécution microchimique de la méthode il suffit de quelques centigrammes d'une hydrazone pour reconnaître exactement la classe à laquelle appartient le sucre entrant dans sa composition.

Des osazones, qui naissent, elles, à partir des sucres réducteurs par un processus à la fois d'oxydation et de condensation, on ne saurait évidemment régénérer le sucre initial, ni par la méthode à la benzaldéhyde ni par celle à la formaldéhyde. En accord avec cela les osazones de pentoses ou méthylpentoses simples, c'est-à-dire non hydrolysables, ne donnent, lors de la distillation avec l'acide chlorhydrique, ni furfurol ni méthylfurfurol. Il en est autrement pour les osazones dérivées de diglucoses, car dans leur formation l'un des composants sucrés reste inattaqué. Les expériences que nous avons effectuées avec des osazones de ce genre nous ont convaincu que la distillation avec de

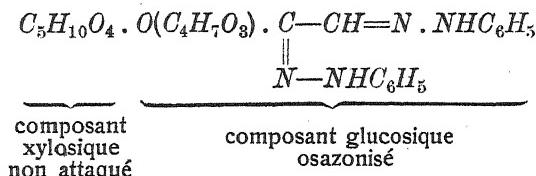
l'acide chlorhydrique à 12% se prête tout aussi bien à la détermination des composants pentosique ou méthylpentosique des osazones à base de diglucose qu'à celle de ces sucres dans les osazones dérivées des pentoses ou méthylpentoses simples. Voyons quelques exemples :

Lorsque nous avons distillé avec de l'acide chlorhydrique à 12% la phénylosazone du rhamnoglucose (diglucose que nous avons préparé en faisant agir du glucosate de potassium sur l'acétobromorhamnose), donc une osazone de structure suivante:



nous avons obtenu, ainsi que nous le prévoyions, un distillat renfermant du méthylfurfural.

Une distillation analogue opérée avec la phénylosazone du prim-vérose :<sup>3)</sup>



a donné un distillat riche en furfural.

Notre méthode d'analyse des osazones dérivées de diglucoses permet donc de décider si le composant pentosique ou méthylpentosique du diglucose initial est porteur ou non de la fonction réductrice (pseudocarbonylique). D'où il ressort que la réaction des hydrazines avec les sucres ne sert pas seulement au diagnostic et à l'isolement de ces derniers, mais permet encore de résoudre des questions relatives à leur structure.

Sur un autre exemple nous allons montrer que le composant sucré inattaqué d'une osazone de diglucose se laisse révéler aussi par la voie d'hydrazone après dédoublement préalable, au moyen d'un acide approprié, de l'osazone en ses constituants sucrés : le monose et la monosone. Dans le cas où le monose mis en liberté est susceptible de donner une hydrazone aisément reconnaissable, le dé-

<sup>3)</sup> Nous devons un échantillon de ce sucre précieux à l'amabilité de M. le professeur Marc Bridel à Paris à qui nous adressons ici nos meilleurs remerciements.

cément du sucre ne présente aucune difficulté. Nous avons opéré une telle scission sur la phénylosazone du lactose, et en effet nous avons pu déterminer son constituant galactosique au moyen de la méthylphénhydrazine. Voici la description de l'expérience:

2 gr de phénylosazone de lactose finement pulvérisée ont été introduits à la température ordinaire dans 15 cc. d'acide chlorhydrique concentré. Le corps entraînait facilement en solution par simple agitation. Le liquide brun rouge séparait bientôt de petits cristaux incolores qui se sont révélés être du chlorhydrate de phénhydrazine. Après 6 heures de repos, le filtrat acide a été saturé d'acétate de sodium pour neutraliser l'acide minéral, puis épousé à l'éther d'abord en solution acide (acétique) et à la fin après neutralisation à la soude diluée (indicateur phénolnaphthaléine). Après concentration et l'écartement de l'acétate de sodium séparé, le filtrat a été additionné de la quantité de méthylphénhydrazine exigée théoriquement par le galactose mis en liberté. En un temps assez court, il s'est déposé de la méthylphénhydrazone de galactose cristallisée, qui montrait après une seule cristallisation dans l'alcool à 96% le point de fusion exact de 190 à 191°.

Notre expérience confirme une fois de plus que dans la molécule du lactose le composant galactosique n'est pas porteur de la fonction réductrice engagée dans la formation des osazones.

#### Pouvoir rotatoire de la phénylosazone de lactose et de son dérivé anhydrique.

La littérature ne présente pas de données précises à ce sujet. E. Fischer se contente de dire que la phénylosazone de lactose est lévogyre en solution dans l'acide acétique anhydre. Neuberg ne lui trouve, en solution pyridino-alcoolique, qu'une rotation insignifiante (voisine de zéro).

Ces lacunes nous ont incité à déterminer le pouvoir rotatoire de l'osazone en question dans un solvant qu'on peut considérer comme neutre vis-à-vis des osazones, en l'espèce dans l'alcool méthylique. La mesure a été opérée sur un saccharimètre Frič en employant l'arc voltaïque comme source de lumière. 0'3045 gr d'osazone de lactose, dissous dans 50 cc. d'alcool méthylique, ont tourné  $[\alpha]_D = -25^{\circ}40$  en solution fraîche,  $[\alpha]_D = -7^{\circ}90$  après un repos de 9 heures. Le pouvoir rotatoire est donc fonction du temps écoulé après la dissolution.

Pour l'anhydrophénylosazone de lactose on pouvait s'attendre à un pouvoir rotatoire bien plus considérable, étant donné que la

molécule présente certainement un hétérocycle (oxygéné ou azoté). C'est ce que la mesure a confirmé : 0<sup>2540</sup> gr de cette osazone anhydrique, dissous dans 50 cc. d'alcool méthylique, ont montré  $[\alpha]_D = -120^{\circ}50$  sans aucune »mutarotation« préalable.

### Mise en liberté des sucres au moyen de la benzaldéhyde *p*-nitrée.

Chez certaines hydrazones sucrées le dédoublement à la benzaldéhyde en milieu hydroalcoolique est loin d'être quantitatif du premier coup. Il n'est plutôt que partiel, de sorte qu'il faut, après la séparation de la benzylidènephénylhydrazone par filtration, répéter le dédoublement deux ou même plusieurs fois pour extraire à l'état libre la totalité du sucre. Il en est ainsi, par exemple, lors de l'extraction du rhodéose de sa méthylphénylhydrazone.

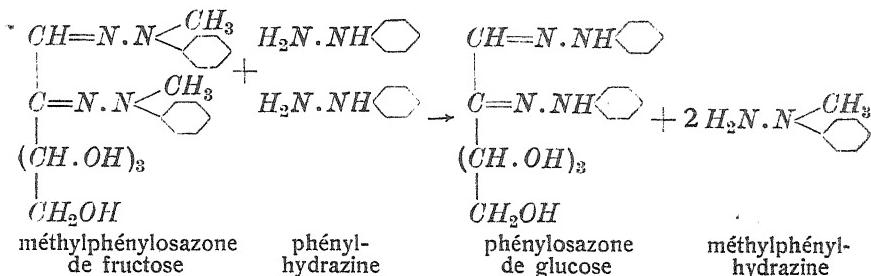
En pareil cas, la benzaldéhyde *p*-nitrée convient mieux, et cela pour les deux raisons que voici : 1. elle donne des hydrazones moins solubles que ne le sont les hydrazones correspondantes de la benzaldéhyde simple, ce qui favorise évidemment le dédoublement de l'hydrazone sucrée, 2. les cristaux de l'hydrazone *p*-nitrobenzylidénique formée possèdent une couleur rouge intense et se laissent — grâce à leur couleur — aisément distinguer des cristaux de l'hydrazone sucrée presque incolore, ce qui permet de reconnaître le degré de dédoublement et rend plus facile la séparation des produits.

Un essai fait, en milieu hydroalcoolique, avec la *p*-nitrobenzaldéhyde et la méthylphénylhydrazone de rhodéose fit voir qu'après 4 heures d'ébullition dans un bain-marie la totalité du rhodéose est mise en liberté, en d'autres termes, que la scission est pratiquement quantitative.

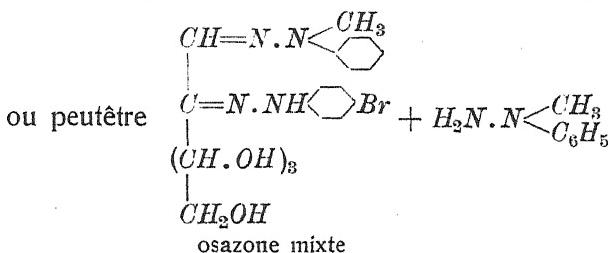
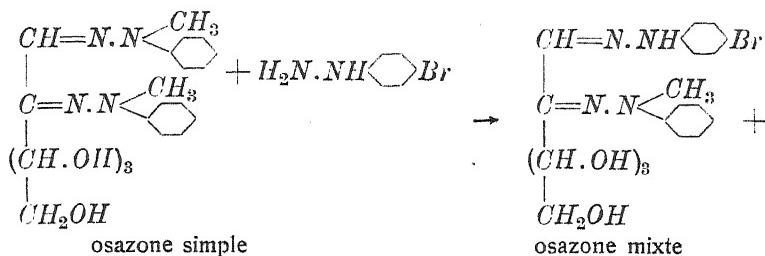
### Déplacement des restes hydraziniques dans les osazones.

Dans une série de travaux l'un de nous démontra, il y a bien des années, que les radicaux hydraziniques des hydrazones se laissent déplacer par d'autres groupes d'hydrazine, s'il peut se former par double décomposition une hydrazone moins soluble. Or, de tels déplacements ont lieu même avec les osazones, il est vrai avec moins de facilité que dans le cas des hydrazones. Ici encore la réaction a lieu à la condition que la nouvelle osazone soit plus difficilement soluble que l'osazone initiale, et fournit une osazone soit simple, soit mixte, suivant qu'un seul ou les deux radicaux hydraziniques ont été déplacés. C'est ainsi que la méthylphénylosazone

de fructose, chauffée en milieu hydroalcoolique avec un excès d'acétate de phénylhydrazine, donne la phénylosazone ordinaire du glucose.



Par contre, lorsqu'on traite la dite méthylphénylosazone par un excès d'acétate de *p*-bromophénylhydrazine, on obtient l'osazone mixte méthylphénylo-*p*-bromophénylée :



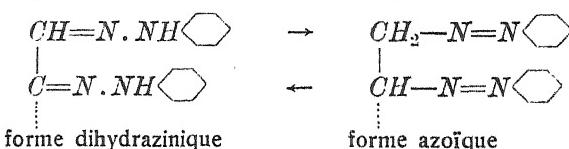
Le déplacement des radicaux hydraziniques dans les osazones peut lui aussi être mis à profit dans le diagnostic des sucres, comme par exemple dans la recherche du fructose au moyen de la méthylphénylhydrazine. La méthylphényllosazone de fructose commence, en effet, presque toujours par se séparer sous forme d'une huile qui n'a, surtout lorsqu'on opère sur des solutions sucrées impures, qu'une faible tendance à cristalliser, ce qui rend malaisée l'identification du fructose. Il suffit toutefois de faire bouillir cette huile (en solution hydroalcoolique) avec un excès d'acétate de phénylhydrazine, pour qu'elle se transforme dans la phényllosazone de glucose dont l'identification est des plus faciles, vu que ce produit cristallise volontiers et se

laisse aisément purifier par lavage à l'acétone. La marche que nous venons d'indiquer facilite considérablement la recherche du fructose.

### Sur les variations du pouvoir rotatoire des osazones sucrées.

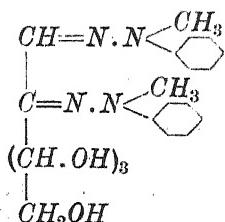
Les théories stéréochimiques prévoient pour chaque osazone d'un sucre donné diverses formes isomériques, mais jusqu'à présent aucune osazone sucrée n'a pu être obtenue sous deux ou plusieurs formes. Le seul indice de l'existence de telles isoméries est la variation du pouvoir rotatoire de beaucoup d'osazones, phénomène rappelant la mutarotation des sucres libres. L'allure du pouvoir rotatoire fut observée, en solution pyridinoalcoolique, la première fois par Zerner et M<sup>le</sup> Waltuch,<sup>4)</sup> plus tard, par les savants américains Levene et La Forge.<sup>5)</sup> Il est intéressant à noter qu'Emile Fischer, qui mesura en son temps le pouvoir rotatoire des osazones dans l'acide acétique anhydre, ne fait nullement mention des variations du pouvoir rotatoire. On ignore jusqu'ici à quel changement chimique il faut attribuer la variation de la rotation des osazones sucrées avec le temps, s'il s'agit là d'une transposition d'ordre stéréochimique ou simplement de structure.

Zerner émit il est vrai l'hypothèse que le phénomène est dû à un changement de structure en admettant un passage tautomère de la forme dihydrazinique à la forme azoïque suivant le schéma



mais ne donne pas de preuves à l'appui de cette manière de voir.

Suivant nos observations l'hypothèse de Zerner ne peut sûrement être vraie. La mesure du pouvoir rotatoire de la méthylphénylosazone de fructose



<sup>4)</sup> *Monatsh.* 1914, 35, 1036.

<sup>5)</sup> *Chem. Zentr.* 1915, II, 122.

en solution dans l'alcool méthylique nous a montré en effet que ce corps présente un phénomène analogue à la mutarotation bien qu'il ne possède pas d'hydrogène susceptible d'une migration telle que l'exige la transposition en forme azoïque.

Expérience: 0·2 gr de méthylphénylosazone de fructose dissous dans 25 cc. d'alcool méthylique ont été observés au moyen d'un saccharimètre Frič en employant un tube de 100 mm de longueur et une lampe à arc comme source de lumière:

Temps en heures	Déviation $\alpha$	$[\alpha]_D$
0	+ 2·95°	+ 126·8°
2	+ 2·80°	+ 120·4°
15	+ 1·80°	+ 77·4°
22	+ 1·60°	+ 68·8°
25	+ 1·55°	+ 66·6°
41	+ 1·20°	+ 51·6°
70	+ 0·95°	+ 40·8°

*Institut de Chimie organique  
à l'École Polytechnique tchèque de Prague  
(Tchécoslovaquie).*

---

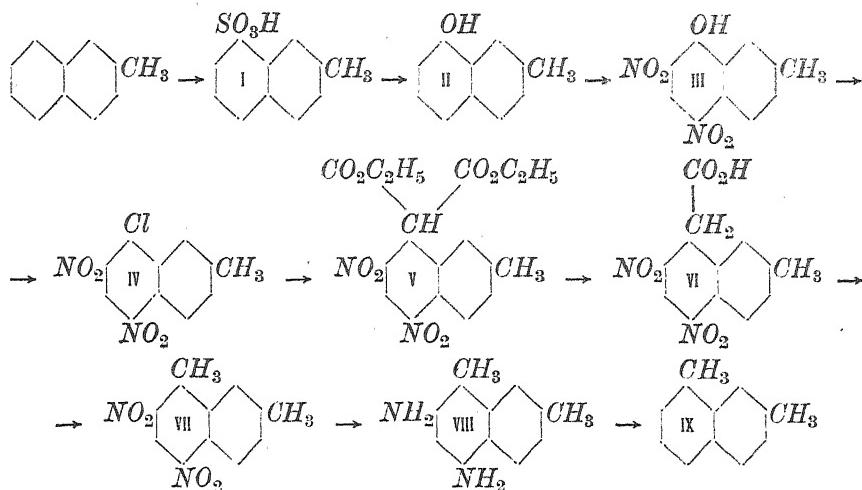
# SUR LA PRÉPARATION DU 2.8-DIMÉTHYL-NAPHTALÈNE

par V. VESELÝ et A. MEDVEDEVA.

(Exécuté avec l'aide de la Masarykova Akademie Práce.)

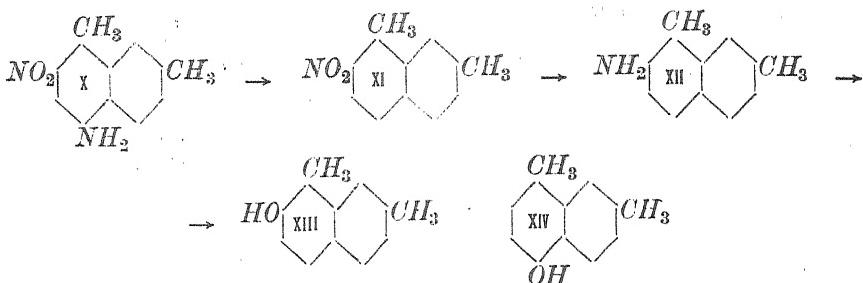
Il y a possibilité théorique de dix diméthyl-naphtalènes isomériques dont on n'a isolé, jusqu'à ce jour, que six. Ce sont les isomères 1.6, 2.3, 2.6 et 2.7 qui ont été séparés par R. Weissgerber et O. Kruber<sup>1)</sup> du goudron de houille, ainsi que les diméthyl-naphtalènes 1.2 et 1.4 obtenus, outre les isomères cités, par voie synthétique. En poursuivant nos études sur les dérivés du 2-méthyl-naphtalène, nous nous sommes proposés d'introduire dans la position 8 de cet hydrocarbure un second groupe méthyle, et d'arriver ainsi au 2.8-diméthyl-naphtalène, inconnu jusqu'ici. Un procédé tout indiqué pour atteindre ce but est celui employé par F. Mayer et A. Sieglitz<sup>2)</sup> dans la synthèse du 1.2-diméthyl-naphtalène à partir du 2-méthyl-1-bromo-naphtalène. Il consiste dans la préparation du bromure de méthyl-naphtyl-magnésium que l'on dédouble sous l'action du sulfate diméthylique. Bien que cette voie ait permis à l'un de nous, avec la collaboration de M. F. Štursa (voir le mémoire suivant), d'obtenir deux nouveaux naphtalènes diméthylés, elle n'a pas conduit, dans notre cas, au but proposé. Nous avons réussi, par contre, à préparer le 2.8-diméthyl-naphtalène par un procédé analogue à celui dont s'était servi W. Borsche et D. Rantsch eff<sup>3)</sup> pour la transformation du 1-hydroxy-2.6-dinitro-benzène dans le dérivé 1-méthyl-2.6-dinitro du même hydrocarbure.

On remplace le groupe oxhydryle d'abord par le chlore auquel on substitue ensuite le groupe méthyle par action du malonate d'éthyle sodé et par décomposition de l'acide aryl-acétique formé. Le groupe oxhydryle du 2-méthyl-8-naphtol ne présentant qu'une activité chimique très faible, on n'arrive à réaliser ces réactions qu'en introduisant dans les positions ortho et para (par rapport à l'oxhydryle), deux groupes nitro. Le schéma ci-dessous montre la voie qui nous a conduit à l'obtention du 2.8-diméthyl-naphtalène:



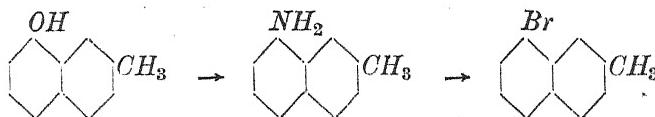
En partant du 2-méthyl-naphthalène, la sulfonation nous a fourni, à côté de l'acide sulfonné en position 1, l'acide 2-méthyl-naphthalène-8-sulfonique I.<sup>4)</sup> Ce corps a été transformé, par fusion avec la potasse, en naphthol II, et celui-ci, par nitration, en dérivé dinitré III. Le remplacement de l'oxhydryle de ce composé a été effectué suivant F. Ullmann et W. Bruck,<sup>5)</sup> par action du chlorure *p*-toluène-sulfonique en présence de diméthyl- ou de diéthylaniline. L'atome d'halogène, étant, dans le 2-méthyl-5.7-dinitro-8-naphhtol III, bien labile,<sup>6)</sup> entre nettement en réaction avec le malonate d'éthyle sodé. La réaction fournit le méthyl-dinitro-naphhtyl-malonate V qui, chauffé avec un mélange d'acides sulfurique et acétique, subit une saponification et se dédouble en même temps en acide 2-méthyl-5.7-dinitro-8-naphhtyl-acétique VI. Lorsqu'on chauffe ce dernier au-delà de son point de fusion, ou bien qu'on le traite par la pyridine à 40° environ, il se convertit, avec perte de  $\text{CO}_2$ , en 2,8-diméthyl-5.7-dinitronaphthalène VII. La réduction de ce dernier corps nous a fourni la diamine VIII, et celle-ci, par élimination des deux groupes amino, le 2,8-diméthyl-naphthalène IX.

Nous avons encore étudié les produits de la réduction partielle du 2,8-diméthyl-5.7-dinitronaphthalène VII, en nous servant de  $\text{SnCl}_2$  comme agent réducteur. Cette réaction nous a fourni un mélange de deux nitramines parmi lesquelles l'une prédominait. Ce n'est que celle-ci que nous avons réussi à séparer à l'état de pureté. Elle présente le groupe amino en position 5 (X), ce que nous avons établi comme suit: En éliminant le groupe amino, nous avons obtenu le corps mononitré XI qui, après réduction et transformation du groupe amino en oxhydryle, nous a fourni le naphthol XIII.



Ce corps ne donne pas de colorant avec la *p*-nitraniline diazotée, la solution ne prend dans cette réaction qu'une teinte très faiblement rouge. Il est donc évident qu'il faut attribuer à notre naphtol la formule XIII où la position cherchée par le groupe azo se trouve occupée par le méthyle. Quant au naphtol répondant à la formule XIV, il devrait fournir ici un colorant rouge, comme c'est le cas pour le 1-méthyl-4-naphtol, étudié par Lesser.<sup>7)</sup>

Ajoutons, en terminant, qu'au cours de nos essais de préparer le 2.8-diméthyl-naphtalène à partir du 2-méthyl-8-bromonaphtalène XIII, nous avons obtenu ce dernier corps en partant du 2-méthyl-8-naphtol et en passant par la 2-méthyl-8-naphtylamine. La substitution du groupe amino à l'hydroxyle a été réalisée d'après A. Calm,<sup>8)</sup> par chauffage du naphtol à 270°, dans un tube scellé, avec du chlorure d'ammonium et de l'acétate de soude sec en présence d'acide acétique.



### Partie expérimentale.

**2-Méthyl-5.7-dinitro-8-hydroxy-naphtalène III.** — 9 gr de 2-méthyl-8-naphtol II finement pulvérisés, préparés d'après Veselý et Páč<sup>4)</sup> à partir de l'acide 2-méthyl-naphtalène-8-sulfonique I, sont introduits, par petites portions, dans 19.8 gr d'acide sulfurique concentré. On chauffe pendant une heure et demie au bain-marie. La solution refroidie est additionnée de 19 gr d'acide sulfurique concentré, et le mélange est versé dans l'eau. Après refroidissement, on ajoute, avec agitation rapide, d'abord une solution de 9.2 gr de  $NaNO_2$  dans 55 cc. d'eau, puis, goutte à goutte, 48 gr d'acide nitrique à 40° Bé. On doit prendre grand soin de ne pas laisser monter la température pendant cette opération, sinon la réaction devient très vive, ce qui amène une diminution considérable du rendement. Après l'addition de  $HNO_3$  on

chauffe au bain-marie tant que le dégagement des oxydes d'azote ne cesse de se produire. La solution refroidie abandonne le 2-méthyl-5.7-dinitro-8-naphtol qui, cristallisé dans l'acide acétique anhydre, forme des aiguilles jaunes, fusibles à 166—166·5°. Rendement 8·3 gr.

Analyse:

Substance: 0·2100 gr;  $\text{CO}_2$  0·4128 gr;  $\text{H}_2\text{O}$  0·0713 gr;  
0·01285 gr, N 1·18 cc. (21°, 737·8 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2$ : Calculé C 53·2%, H 3·2%, N 11·3%.  
Trouvé C 53·6%, H 3·8%, N 11·2%.

*2-Méthyl-5.7-dinitro-8-chloro-naphthalène IV.* — Un mélange de 5 gr de dinitro-naphtol III et de 6·5 gr de diméthyl- ou de diéthylaniline est chauffé dans un ballon au bain-marie, et additionné, petit à petit, de 4 gr de chlorure *p*-toluène-sulfonique. Après 3 heures de chauffage la liqueur foncée et épaisse se prend en une masse goudronneuse que l'on dissout à chaud dans de l'acide chlorhydrique dilué (1:5). La solution refroidie laisse déposer un précipité qui est essoré et chauffé avec de l'ammoniaque dilué (1:5); on répète cette opération deux fois encore. Le chlorodinitronaphthalène ainsi obtenu, cristallisé dans l'acide acétique anhydre, est en minces colonnes jaunâtres, fusibles à 155·5—156°. Rendement 3·4 gr.

Analyse:

Substance: 10·01 mgr; N 0·97 cc. (21°, 731·8 mm).  
0·2110 gr;  $\text{AgCl}$  0·1147 gr.

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$ : Calculé N 10·5%, Cl 13·15%.  
Trouvé N 10·7%, Cl 13·49%.

*2-Méthyl-5.7-dinitro-8-naphtyl-malonate d'éthyle V.* — 0·66 gr de sodium coupé en fines lames sont introduits dans un ballon contenant 32 gr d'éther desséché au sodium. On ajoute 5·1 gr de malonate d'éthyle et on laisse le métal alcalin se dissoudre, d'abord à froid, puis en chauffant au bain-marie pendant 4—5 heures. Le malonate d'éthyle sodé se dépose en flocons blancs, et la solution finit par se prendre en une bouillie épaisse. On ajoute 6 gr de 2-méthyl-5.7-dinitro-8-chloro-naphthalène IV en suspension dans de l'éther anhydre. La masse se colore immédiatement en brun foncé. On chauffe pendant 2 heures à l'ébullition, après quoi on chasse le solvant par distillation. Le résidu est additionné d'eau, la poudre déposée est plusieurs fois épuisée, d'abord par de la lessive de potasse à 5% et à 40°, à la fin par de l'eau. En ajoutant de l'acide chlorhydrique étendu, on précipite le malonate libre en flocons jaunes qui, cristallisés dans

l'acide acétique anhydre, forment des cristaux faiblement jaunâtres, fondant à 103—106°. Rendement 4·4 gr.

Dosage d'azote:

Substance: 10·28 mgr, N 0·70 cc. (21°, 741 mm).

$C_{18}H_{16}O_8N_2$ : Calculé N 7·3%.

Trouvé N 7·4%.

*Acide 2-méthyl-5.7-dinitro-8-naphtyl-acétique VI.* — 3 gr de dinitromalonate V sont dissous dans 15 gr d'acide acétique anhydre chaud; on ajoute 5 cc. de  $H_2SO_4$  dilué par le même poids d'eau et on chauffe à reflux pendant une heure à l'ébullition. Après 20 minutes environ, la solution commence à abandonner un précipité; au bout d'une heure, la réaction est terminée. L'acide naphtylacétique déposé est essoré, puis lavé à l'acide acétique. Il est en cristaux jaunâtres, fondant, après dessication, sans netteté et avec perte de  $CO_2$ , entre 160 et 176°. Rendement 2·2 gr.

*2.8-Diméthyl-5.7-dinitro-naphtalène VII.* — L'acide naphtylacétique VI qui se trouve dans un petit ballon, est recouvert de pyridine. Le dédoublement, qui se manifeste par un départ de gaz carbonique, n'est que très lent à la température ordinaire, mais on peut l'accélérer en opérant à 40° environ. La réaction terminée, on ajoute de l'eau, on essore le corps déposé et on le lave d'abord à l'eau puis à l'acide chlorhydrique étendu. Le dinitro-diméthyl-naphtalène ainsi obtenu est cristallisé dans l'alcool; il forme de longues aiguilles jaunes, fondant à 163—165·5°. Le rendement est presque théorique.

Dosage d'azote:

Substance: 10·30 mgr, N 1·08 cc. (21°, 737·8 mm).

$C_{12}H_{10}O_4N_2$ : Calculé N 11·4%.

Trouvé N 11·2%.

*2.8-Diméthyl-5.7-diaminonaphtalène VIII.* — 10 gr de dérivé dinitro VII sont introduits, par petites portions, dans une solution de 90 gr de chlorure stanneux dans 100 cc. d'alcool saturé de gaz chlorhydrique. L'addition du sel stanneux terminée, on chauffe, au bain-marie et à reflux, pendant une heure environ. La solution est filtrée, le filtrat est refroidi, les cristaux de chlorhydrate de diamine déposée sont essorés et dissous dans l'eau; on leur fait perdre l'étain au moyen de  $H_2S$ . Le filtrat après la séparation des sulfures d'étain est concentré au bain-marie, le chlorhydrate déposé est essoré. Pour préparer la base libre, on dissout l'hydrochlorure dans l'eau et on l'alcalinise par une solution de  $NaOH$  très diluée. La base précipitée est cristallisée, avec décoloration à la carboraffine, dans la benzine de pétrole bouillant à 90—100°.

Elle est en cristaux incolores, brunissant à l'air et fondant à 114—116°. Rendement 2 gr.

Dosage d'azote:

Substance: 10·53 mgr, N 1·43 cc. (18°, 742·2 mm).

$C_{12}H_{14}N_2$ : Calculé N 15·0%.

Trouvé N 15·0%.

2.8-Diméthyl-naphtalène IX.— 2·5 gr d'hydrochlorure de la diamine précédente sont dissous dans l'eau chaude; la solution refroidie est additionnée de lessive de soude à 5%, la base déposée est dissoute dans 75 cc. d'alcool. On ajoute 20 cc. de  $H_2SO_4$  dilué avec le même poids d'eau et on diazote le sulfate formé au moyen de 5·2 cc. d'une solution de  $NaNO_2$  à 25%. Après un repos d'une heure on chasse l'alcool, et on entraîne le diméthyl-naphtalène obtenu par de la vapeur d'eau. Cristallisé dans la benzine de pétrole, le corps est en prismes incolores, fondant à 84—85°.

Pour déterminer son poids moléculaire, nous avons transformé cet hydrocarbure en picrate. Celui-ci, préparé en solution alcoolique, est en cristaux jaune orangé, fondant à 114—117°.

Analyse du picrate:

Substance: 0·0902 gr, N/10  $NaOH$  2·33 cc.

$C_{18}H_{15}O_7N_3$ : Calculé teneur en acide picrique 59·5%.

Trouvé teneur en acide picrique 59·3%.

Réduction partielle du 2-méthyl-5.7-dinitro-8-naphtalène VII.— 5 gr de naphtol dinitré sont dissous à chaud dans 600 cc. d'acide acétique anhydre saturé avec  $HCl$ . La liqueur refroidie est additionnée, goutte à goutte, d'une solution renfermant la quantité de  $SnCl_2$  suffisant juste à la réduction d'un seul groupe nitro du corps dinitré, puis dissoute dans l'alcool saturé par  $HCl$ . On laisse le mélange se reposer pendant plusieurs heures, et l'on essaie, si la totalité du  $SnCl_2$  est consommée; quand c'est le cas, le papier bleu iodo-amidoné ne se décolore plus. On chasse l'acide acétique par distillation sous pression réduite, on ajoute au résidu 150 cc. d'eau tiède, et on sépare par filtration le dinitronaphtol inaltéré. Le filtrat, légèrement alcalinisé par de la lessive de soude à 10%, est plusieurs fois épuisé à l'éther; la solution éthérée est extraite par de l'acide chlorhydrique N/4, qui ne dissout que la diamine VIII, alors que la nitramine reste en solution dans l'éther. L'éther est chassé, le résidu est repris dans l'alcool. On obtient ainsi la nitramine X brute que l'on peut facilement purifier sous forme de perchlorate ou à l'état de son dérivé acétylé.

Pour la transformer en perchlorate, la nitramine obtenue est recouverte d'acide perchlorique ( $d = 1\cdot125$ ) étendu par son volume d'eau. La liqueur est d'abord chauffée, puis filtrée; le filtrat abandonne, après refroidissement, le perchlorate légèrement jaunâtre. En le traitant par de l'ammoniaque, on obtient le 2.8-diméthyl-5-amino-7-nitronaphtalène X en aiguilles rouge écarlate, fondant à 151—153°.

#### Dosage d'azote:

Substance: 9.77 mgr, N 1.17 cc. (21°, 737.8 mm).

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ : Calculé N 13.0%.

Trouvé N 13.0%.

Le dérivé acétylé, préparé à partir de la nitramine brute, cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunâtres, fusibles à 220—222°.

#### Dosage d'azote:

Substance: 10.39 mgr, N 1.08 cc. (21°, 737 mm).

$C_{14}H_{14}O_3N_2$ : Calculé N 10.9%.

Trouvé N 11.2%.

Saponifié par l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, ce corps fournit la nitramine pure, fondant à 151—153°.

*2.8-Diméthyl-7-nitro-naphtalène XI.* — Ce corps a été préparé par diazotation de la nitramine précédente et décomposition du diazoïque au moyen de l'alcool. Entraîné par la vapeur d'eau et cristallisés dans l'alcool, ce diméthyl-nitro-naphtalène est en aiguilles jaune clair, fusibles à 56.5—58°.

#### Dosage d'azote:

Substance: 10.00 mgr, N 0.65 cc. (19°, 742.2 mm).

$C_{12}H_{11}O_2N$ : Calculé N 7.0%.

Trouvé N 7.1%.

*2.8-Diméthyl-7-amino-naphtalène XII.* — Cette amine a été obtenue par réduction du dérivé nitré au moyen de la limaille de fer et de l'acide acétique. Distillée par la vapeur d'eau, elle forme une huile incolore que nous n'avons pas réussi à solidifier.

Son dérivé acétylé cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches comme la neige, fusibles à 207—208°.

#### Dosage d'azote:

Substance: 10.70 mgr, N 0.66 cc. (19°, 742.2 mm).

$C_{14}H_{15}ON$ : Calculé N 6.6%.

Trouvé N 6.8%.

En diazotant cette méthyl-naphtylamine et en dédoublant le diazo formé par l'alcool, nous n'avons pas obtenu le 2.8-diméthynaphtalène, mais un autre corps, fondant à 42—43° qui, mélangé avec notre diméthynaphtalène, montrait une dépression de point de fusion considérable. Par manque de substance, nous n'avons pu établir la constitution de ce corps.

*2.8-Diméthyl-7-hydroxy-naphtalène XIII.*— Nous l'avons obtenu par diazotation de l'amine correspondante et décomposition du diazoïque formé par  $H_2SO_4$  dilué. Distillé par la vapeur d'eau, il passe sous forme de lamelles incolores, fusibles à 138—140°. Copulé en milieu alcalin avec la *p*-nitraniline diazotée, il ne fournit pas de colorant azoïque.

*2-Méthyl-8-amino-naphtalène.*— Ce corps avait été préparé par l'un de nous avec collaboration de M. J. Páč<sup>9)</sup> à partir de l'acide 2-méthyl-8-aminonaphtalène-sulfonique-1. Cette fois-ci, nous l'avons obtenu de la manière suivante : 10 gr de 2-méthyl-8-naphtol, 24 gr d'acétate de sodium fondu, 8 gr de chlorure d'ammonium et 10 gr d'acide acétique anhydre sont chauffés, en tube scellé, pendant 8 heures à 270°. Après refroidissement, on jette le contenu du tube, à l'aide de l'eau, sur un filtre et on lave à l'eau. Le produit obtenu est ensuite saponifié par un chauffage de 20 à 30 minutes avec 60 cc. de  $H_2SO_4$  dilué (1:1). La liqueur refroidie est alcalinisée par de la lessive de soude étendue, l'amine obtenue est entraînée à la vapeur d'eau. Le point de fusion de ce produit est 52—54°, tandis que le corps pur de Veselý et Páč fond à 57—58°.

*Laboratoire de Chimie organique  
à l'École Polytechnique tchèque de Brno  
(Tchécoslovaquie).*

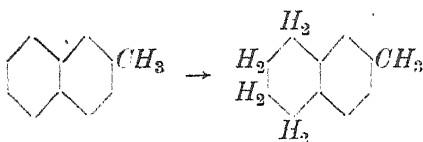
#### Bibliographie:

- <sup>1)</sup> *Ber.* 1919, 52, 3044.
- <sup>2)</sup> *Ber.* 1922, 55, 1853.
- <sup>3)</sup> *Annalen* 1911, 379, 152.
- <sup>4)</sup> V. Veselý et J. Páč, *Collection* 1930, 2, 476.
- <sup>5)</sup> *Ber.* 1908, 41, 3932.
- <sup>6)</sup> Comparer W. Borsche et D. Rantscheff, *Annalen* 1911, 379, 180.
- <sup>7)</sup> *Annalen*, 1913, 402, 25.
- <sup>8)</sup> *Ber.* 1882, 15, 609.
- <sup>9)</sup> *Collection*, 1930, 2, 478.

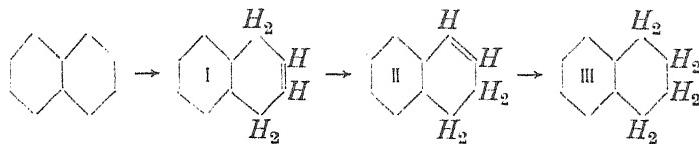
## SUR LES DIHYDRODÉRIVÉS DU 1- ET DU 2-MÉTHYLNAPHTALÈNE

par V. VESELÝ et J. KAPP.

L'hydrogénéation du naphtalène a été étudiée d'une manière bien approfondie, elle est même aujourd'hui pratiquée dans l'industrie. Parmi les dérivés hydrogénés des méthynaphtalènes on ne connaît, par contre, que le 2-méthyl-5.6.7.8-tétrahydronaphtalène. Ce dernier corps a été obtenu d'abord par G. Schroeter,<sup>1)</sup> par hydrogénéation du 2-méthynaphtalène au moyen d'hydrogène en présence de nickel, et ultérieurement par F. Krollpfeiffer et W. Schäfer,<sup>2)</sup> par réduction du 7-méthyl-1-céto-tétrahydronaphtalène. Les deux 2-méthyltéralines obtenues par voies différentes étant identiques, il s'ensuit que dans l'hydrogénéation du 2-méthynaphtalène d'après Schroeter l'hydrogène entre exclusivement dans le noyau non méthylé:



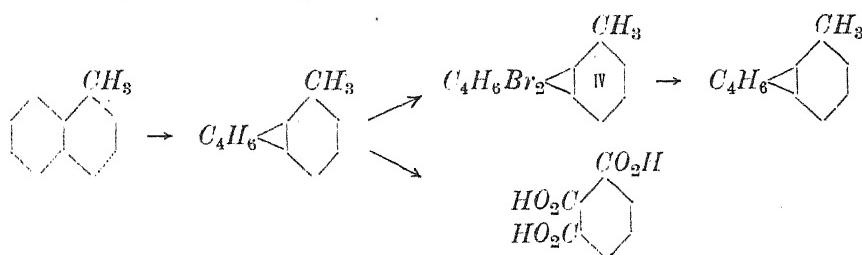
Le présent travail avait pour but d'étudier l'hydrogénéation des méthynaphtalènes au moyen de sodium et d'alcool éthylique, et de constater si la fixation de l'hydrogène se fait ici dans le sens observé par Schroeter ou bien sur le noyau méthylé. Ce mode d'hydrogénéation du naphtalène a été étudié d'abord par E. Bamberg<sup>3)</sup> et ses collaborateurs, plus tard par F. Strauss et L. Lemmel.<sup>4)</sup> Ces derniers auteurs avaient observé qu'il se forme, par action de sodium sur le naphtalène en milieu alcoolique, d'abord le  $\Delta^2$ -dihydronaphtalène (I) qui, chauffé à  $140^\circ$  avec une solution d'éthylate de sodium à 5%, subit la transformation en  $\Delta^1$ -dihydronaphtalène (II). Ce n'est que le dernier de ces deux hydrocarbures dihydrgénés qui est susceptible de se transformer, sous l'action ultérieure du sodium et de l'alcool, en tétrahydronaphtalène (téraline) (III):



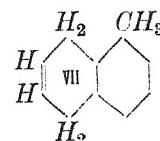
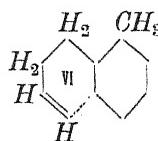
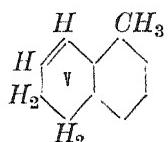
Les mêmes auteurs ont réussi à séparer les deux dihydronaphthalènes l'un de l'autre au moyen de l'acétate mercurique qui donne avec l'isomère  $\Delta^2$  un composé d'addition bien cristallisé. Quant à l'isomère  $\Delta^1$ , il subit sous l'action de l'acétate mercurique une oxydation en 1.2-dihydroxytétraline sans former de produit d'addition.

Dans nos essais d'hydrogénéation des méthynaphtalènes, nous nous sommes bornés, pour le moment, aux dérivés dihydrogénés.

En effectuant la fixation d'hydrogène sur le 1-méthynaphtalène au moyen de sodium et d'alcool éthylique, nous avons obtenu un mélange renfermant du dihydro-méthynaphtalène et du 1-méthynaphtalène inaltéré. Nous avons pu constater ce fait en dosant la quantité de brome fixé sur le produit engendré par la réaction. Puisqu'on n'arrive pas à séparer les deux hydrocarbures entre eux, nous avons fait agir du brome à froid sur leur mélange: Le corps dihydrogéné s'est transformé en dérivé dibromé, tandis que le méthynaphtalène, resté inaltéré, a été séparé par distillation. Le dérivé dibromé a été privé de son brome par action de zinc en milieu d'alcool méthylique. L'hydrocarbure ainsi obtenu, oxydé par  $KMnO_4$ , fournit l'acide hemiméllétique (benzène-1.2.3-tricarboxylique); il s'ensuit que l'hydrogène s'est fixé sur le noyau non méthylé.



D'autre part, il fallait établir les positions occupées par les deux atomes d'hydrogène. Il y a, ici, trois possibilités, représentées par les formules suivantes:

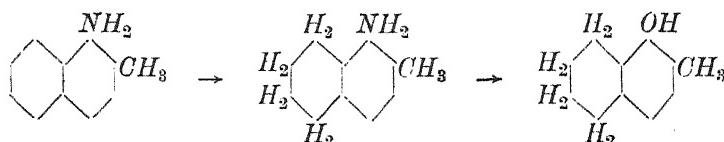


Les formules V et VI répondent à l'isomère  $\Delta^1$ , la formule VII à  $\Delta^2$ . Les observations de Strauss et Lemmel, faites à propos du dihydronaphtalène non méthylé, laissent prévoir que notre corps dihydré ne donnerait avec l'acétate mercurique un composé d'addition que dans le cas où sa constitution répondeurait à la formule VII, tandis que, dans les deux autres cas, il subirait l'oxydation dans le glycol correspondant. L'expérience nous a montré qu'il n'y a qu'environ la dixième partie de notre produit d'hydrogénéation qui soit susceptible de se fixer à l'acétate mercurique, tandis que le reste semble être transformé, par action de ce sel, dans le glycol correspondant.

Il restait enfin à fixer la constitution du  $\Delta^1$ -dihydro-1-méthynaphtalène obtenu et pour lequel la théorie admet le choix entre les formules V et VI. Pour décider dans cette question, il faudrait séparer les glycols résultant de l'oxydation de notre hydrocarbure et établir en même temps si les deux groupes oxhydryle sont en position 5.6 ou 5.8. N'ayant réussi à obtenir ni l'un ni l'autre de ces glycols à l'état solide, la présence du dihydro-méthynaphtalène  $\Delta^1$  dans notre produit de réaction reste douteuse.

Quant à l'hydrogénéation du 2-méthylnaphtalène au moyen de sodium et d'alcool éthylique, elle nous a donné à peu près les mêmes résultats que la réduction du 1-méthylnaphtalène. Mais le rendement en isomère  $\Delta^2$  allait ici jusqu'à 58%.

Nous avons enfin soumis le 2-méthyl-1-aminonaphtalène à une hydrogénéation au moyen de sodium et d'alcool éthylique. Il nous a fourni l'amine ar-tétrahydrogénée, et celle-ci, par substitution de  $OH$  au  $NH_2$ , le phénol correspondant:



### Partie expérimentale.

*Hydrogénéation du 1-méthylnaphtalène.* — 30 gr de 1-méthylnaphtalène sont dissous dans 700 cc. d'alcool à 96%. La liqueur chaude est additionnée, petit à petit, de 44 gr de sodium. La réaction, vive au début, est modérée par refroidissement; vers la fin, lorsqu'elle cesse, elle est activée par chauffage. La dissolution du sodium terminée, on ajoute de l'eau et on distille à la vapeur d'eau le produit obtenu. Le distillat aqueux est épuisé à l'éther, la liqueur éthérée est

desséchée au sulfate de sodium anhydre, et le solvant est évaporé. Le résidu huileux (30 gr) constitue un mélange du 1-méthynaphtalène inaltéré avec le dihydro-méthynaphtalène. Nous nous en sommes assurés en dosant la quantité de brome nécessaire pour obtenir une coloration rouge persistante: 30 gr de notre huile ont consommé 93·2 cc. d'une solution renfermant 30 gr de brome dans 150 cc. de chloroforme, alors que le dihydro-méthynaphtalène pur en devrait consommer 166·5 cc.

*1-Méthyl-dibromo-tétraline IV.* — 30 gr de produit provenant de la déhydrogénération précédente sont dissous dans 100 cc. de chloroforme; la liqueur est additionnée, en refroidissant, de 93·2 cc. de la solution mentionnée de brome dans le chloroforme. Après concentration dans le vide, on obtient, à côté d'un produit huileux, des cristaux du dérivé dibromé qui, recristallisés dans l'alcool méthylique, fondent à 86—87°. Toutefois, la plus grande partie du dibromure reste dans la portion huileuse, d'où on ne réussit à la séparer qu'après élimination du 1-méthynaphtalène par distillation. Cette dernière opération est, malheureusement, accompagnée d'un dédoublement partiel du dérivé dibromé en méthynaphtalène et *HBr*. Rendement total: 16·4 gr de dibromure.

#### Dosage de brome:

Substance: 0·1900 gr, *AgBr* 0·2362 gr.

$C_{11}H_{12}Br_2$ : Calculé *Br* 52·6%.

Trouvé *Br* 52·9%.

*Débromuration de la 1-méthyl-dibromotétraline.* — Pour effectuer cette opération, F. Strauss<sup>5)</sup> s'était servi de zinc en milieu alcoolique, tandis que J. v. Braun et G. Kirschbaum<sup>6)</sup> avaient opéré en solution dans le benzène, l'éther ou l'acétone. Nous, nous avons procédé comme suit: 14 gr de corps dibromé sont mis en suspension dans l'alcool méthylique bouillant, et additionnés de zinc granulé. Il se produit une vive réaction qui toutefois cesse bientôt. Pour obtenir un détachement d'halogène complet, on ajoute ensuite 35 cc. d'alcool méthylique saturé de *HCl*. Lorsque la réaction tumultueuse s'est calmée, on chauffe le produit pendant 3 heures au bain-marie, après quoi on le sépare par entraînement à la vapeur d'eau. Il présente une huile limpide, incolore qui, distillée dans le vide, passe sous 11 mm de *Hg* à 116—117°;  $n_D^{21\cdot5} = 1\cdot5618$ . Rendement 5·3 gr.

0·7594 gr de 1-méthyl-dihydronaphtalène ont consommé 16·5 cc. d'une solution renfermant 5·25 gr de brome dans 100 cc. de chloroforme; calculé 16·2 cc.

Analyse:

Substance: 0·1750 gr,  $C O_2$  0·5911 gr,  $H_2O$  0·1312 gr.

$C_{11}H_{12}$ : Calculé C 91·7%, H 8·3%.

Trouvé C 92·1%, H 8·4%.

Le méthyl-dihydronaphtalène ainsi obtenu subit bien facilement l'autoxydation. Conservé pendant 20 jours dans un ballon fermé avec un bouchon en liège, il est devenu jaune et montrait une réfraction plus élevée, à savoir  $n_D^{10\circ} = 1·5738$ . Le changement de sa composition ressort des analyses suivantes:

Substance: 0·1656 gr, 0·1838 gr,  $C O_2$  0·5324 gr, 0·5920 gr,  
 $H_2O$  0·1160 gr, 0·1314 gr.

$C_{11}H_{12}$ : Calculé C 91·7%, H 8·3%.

Trouvé C 87·7%, H 7·8%,  
87·8%, 8·0%.

*Oxydation du 1-méthyl-dihydronaphtalène.* — On met 0·5 gr d'hydrocarbure en suspension dans l'eau, et on chauffe pendant 4 heures avec 3·5 gr de permanganate de potassium. L'excès de  $KMnO_4$  est décomposé par de l'alcool, le  $MnO_2$  est séparé par filtration. Pour compléter l'oxydation, on acidifie la solution avec  $H_2SO_4$ , et on la chauffe à nouveau avec du permanganate. Le filtrat résultant de la séparation du  $MnO_2$  est concentré, puis plusieurs fois épuisé à l'éther. L'éther est chassé, le résidu est recristallisé dans l'eau. L'acide ainsi obtenu fond à 193—194°, son anhydride à 193°; il est identique à l'acide hemiméllétique (benzène-1.2.3-tricarboxylique), fondant à 196°, car le mélange de ces deux acides ne montre pas de dépression du point de fusion.

*Action de l'acétate mercurique sur le 1-méthyl-dihydronaphtalène.* — 2·1 gr d'hydrocarbure obtenu dans la débromuration de la 1-méthyl-dibromotétraline, fondant à 86—87°, sont dissous dans l'éther. La liqueur est mélangée à une solution saturée d'acétate mercurique. On abandonne le mélange pendant plusieurs jours, en l'agitant de temps en temps. Il se dépose alors un précipité épais (5·2 gr) qui est essoré, desséché et épuisé au benzène (0·55 gr de composé d'addition entrent en solution). Recristallisé dans le même solvant, la combinaison fond à 160—162°. Le reste, insoluble dans le benzène, s'est révélé être de l'acétate mercureux. Il paraît prendre naissance dans la réduction du sel mercurique, pendant que l'hydrocarbure éthylénique subit l'oxydation en glycol. A en juger par son analogie avec le dihydro-

naphthalène non méthylé, notre hydrocarbure est composé de 10% environ d'isomère  $A^2$  et de 90% de dérivé  $A^1$ .

*Hydrogénéation du 2-méthynaphthalène.* — L'opération a été effectuée de la manière décrite à propos du 1-méthynaphthalène. 30 gr de 2-méthynaphthalène nous ont fourni 9·5 gr de 2-méthyl-dibromotétraline qui, cristallisé dans l'alcool méthylique, fond à 90—91°.

Dosage de brome:

Substance: 0·1948 gr,  $AgBr$  0·2430 gr.

$C_{11}H_{12}Br_2$ : Calculé  $Br$  52·6 %.

Trouvé  $Br$  53·1 %.

Le détachement de brome a été effectué par le même manuel opératoire que celui employé dans la débromuration de l'isomère méthylé en 1. En partant de 9 gr de 2-méthyl-dibromotétraline, nous avons obtenu 3 gr de 2-méthyl-dihydronaphthalène bouillant sous 14 mm  $Hg$  à 107—108°,  $n_D^{20} = 1·5522$ .

0·5388 gr de 2-méthyl-dihydronaphthalène dissous dans 10 cc. de chloroforme ont consommé 11·8 cc. d'une solution contenant 5·25 gr de brome dans 100 cc. de chloroforme. Calculé 11·4 cc.

Analyse:

Substance: 0·1680 gr,  $CO_2$  0·5644 gr,  $H_2O$  0·1260 gr.

$C_{11}H_{12}$ : Calculé  $C$  91·7 %,  $H$  8·3 %.

Trouvé  $C$  91·6 %,  $H$  8·4 %.

*Oxydation du 2-méthyl-dihydronaphthalène.* — L'opération effectuée de la façon décrite à propos du 1-méthyl-dihydronaphthalène fournit un acide fondant à 224—225°, donc à la même température que l'acide benzène-1.3.4-tricarboxylique.

Quant au glycol correspondant, nous n'avons pas réussi à le préparer.

*Action de l'acétate mercurique sur le 2-méthyl-dihydronaphthalène.* — 1·1 gr de 2-méthyl-dihydronaphthalène préparé par débromuration de la 2-méthyl-dibromotétraline, fondant à 90—91°, fournissent avec l'acétate mercurique 1·8 gr, soit 58% d'un composé d'addition soluble dans le benzène; recristallisé dans le même dissolvant, il fond à 124—126°. 3·5 gr de cette combinaison sont dédoublés par  $HCl$  concentré. L'hydrocarbure déposé est épuisé à l'éther, le solvant est chassé par distillation, et le résidu transformé en dibromure. Cristallisé dans l'alcool méthylique, ce dernier fond à 89—90°. Mélangé avec le dérivé

dibromé obtenu par bromuration du dihydro-méthynaphtalène primitif (contenant les isomères  $\text{I}^1$  et  $\text{I}^2$ ), il ne montre pas de dépression du point de fusion. Il semble par conséquent que le dibromure primitif, fondant à  $90\text{--}91^\circ$ , n'est constitué que par le dibromure de l'isomère  $\text{I}^2$ .

*2-Méthyl-1-amino-5.6.7.8-tétrahydronaphtalène.* — Nous avons réalisé l'hydrogénéation du 2-méthyl-1-aminonaphthalène en suivant exactement les indications d'E. Bamberger et F. Alhauss<sup>7)</sup> données dans l'hydrogénéation de la 1-naphtylamine non méthylée: 20 gr d'amine sont dissous dans 230 gr d'alcool amylique et soumis à la réduction par 16 gr de sodium. On chauffe jusqu'à dissolution complète du sodium (30 minutes environ); la liqueur, brun rougeâtre au début, finit par s'éclaircir. La solution est ensuite versée dans l'eau, la couche alcoolique est séparée, additionnée de  $\text{HCl}$  concentré, et l'alcool amylique est chassé par distillation à la vapeur d'eau. La solution aqueuse abandonne bientôt des cristaux que l'on lave à l'éther; rendement 14·5 gr d'hydrochlorure d'aminotétraline. On obtient l'amine libre par dédoublement de l'hydrochlorure au moyen de lessive de soude; l'huile déposée est épuisée à l'éther, le solvant est chassé, et le résidu rectifié dans le vide. Il passe sous 13 mm  $Hg$  à  $158\text{--}161^\circ$ ; rendement 3·5 gr.

#### Dosage d'azote:

Substance: 11·124 mgr, N 0·872 cc. ( $21^\circ$ , 730·5 mm).

$C_{11}H_{15}N$ : Calculé N 8·7%.

Trouvé N 8·8%.

*2-Méthyl-1-acétamino-5.6.7.8-tétrahydronaphtalène.* — Ce corps a été préparé par acétylation de l'hydrochlorure de l'amine précédente. Cristallisé dans l'alcool dilué, il fond à  $185\text{--}186^\circ$ ; son mélange avec le 2-méthyl-1-acétaminonaphthalène fusible à  $188^\circ$ , fond à  $174\text{--}175^\circ$ .

#### Dosage d'azote:

Substance: 14·434 mg, N 0·911 cc. ( $19\cdot5^\circ$ , 729·5 mm).

$C_{18}H_{17}NO$ : Calculé N 6·9%.

Trouvé N 7·1%.

*2-Méthyl-1-hydroxy-5.6.7.8-tétrahydronaphtalène.* — 2·5 gr de 2-méthyl-1-amino-tétraline sont dissous dans 1·5 gr de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué avec 2 volumes d'eau, et diazotés par addition de 7·75 cc. d'une solution 2 fois normale de  $\text{NaNO}_2$ . Le diazoïque obtenu est décomposé par chauffage avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué, le produit est entraîné par la vapeur d'eau. Il passe sous forme d'une huile jaune qui se prend bientôt

en cristaux de naphtol. Recristallisé dans l'alcool méthylique dilué, le corps fond à 41—42°. Rendement 0·1 gr.

Par manque de substance nous n'avons pu effectuer l'analyse de ce corps.

*Laboratoire de Chimie organique  
à l'École Polytechnique tchèque de Brno  
(Tchécoslovaquie).*

#### Bibliographie:

- <sup>1)</sup> *Ber.* 1921, 54, 2247.
  - <sup>2)</sup> *Ber.* 1923, 56, 625.
  - <sup>3)</sup> *Ber.* 1887, 20, 1705, 3075 et *Ber.* 1890, 23, 1561; *Annalen* 1895, 288, 25.
  - <sup>4)</sup> *Ber.* 1913, 46, 232, 1051; *Ber.* 1921, 54, 25.
  - <sup>5)</sup> *Ber.* 1913, 46, 1054.
  - <sup>6)</sup> *Ber.* 1921, 54, 604.
  - <sup>7)</sup> *Ber.* 1888, 21, 1786.
-

J. ŠMÍDA:

BIBLIOGRAPHIE DES                            BIBLIOGRAPHY  
PUBLICATIONS CHIMIQUES                    OF CZECHOSLOVAK  
TCHÉCOSLOVAQUES.\* )                    CHEMICAL PUBLICATIONS.\* )

- P. Balaš and P. Ševčenko: The catalytic reduction of benzidine. *Collection* 1931, 3, 171.
- J. Buchtala: Analyse de carburants et de gaz de mines au moyen du microdynamographe. *Chem. Listy* 1931, 25, 260.
- E. Bureš et J. Hutter: La 2-3-5-6-tétrachloro-*p*-anisidine et quelques-uns de ses dérivés. *Čas. čsl. lékárnictva* 1931, 11, 29, 57.
- V. Čupr: Progrès dans le dosage potentiométrique de la concentration des ions hydrogène. (Conférence.) *Chem. Listy* 1931, 25, 79, 104.
- J. Dědek: Průběh prve saturace. III. Reprodukovatelnost saturací roztoků cukru a vápna. (Der Verlauf der ersten Saturation. III. Reproduzierbarkeit der Saturation von Zucker- und Kalk-Lösungen.) *Listy cukrovar.* 1930/31, 49, 183, Z. Zuckerind. *Čsl. Rep.* 1930/31, 55, 363.
- J. Dědek a D. Ivančenko: Průběh prve saturace. VI. Inaktivace šfavelanu vápenatého. *Listy cukrovar.* 1930/31, 49, 327.
- J. Dědek a D. Ivančenko: Průběh prve saturace. V. Saturace kyselinou šfavelovou v roztocích cukru a vápna. (Verlauf der ersten Saturation. V. Die Saturation mit Oxalsäure in Zucker- und Kalk-Lösungen.) *Listy cukrovar.* 1930/31, 49, 271, Z. Zuckerind. *Čsl. Rep.* 1930/31, 55, 527.
- J. Dědek a Th. Nielsen: Průběh prve saturace. II. Tovární pokusy. (Verlauf der ersten Saturation. II. Fabriksversuche.) *Listy cukrovar.* 1930/31, 49, 119, Z. Zuckerind. *Čsl. Rep.* 1930/31, 55, 312.
- B. Dlouhý: Glycerofosforečná kyselina při čeření a saturaci. (Glycero-phosphorsäure bei der Scheidung und Saturation.) *Listy cukrovar.* 1930/31, 49, 371, Z. Zuckerind. *Čsl. Rep.* 1930/31, 55, 431.

\* ) Voir la page 188 du tome 1 de ce journal.

\* ) See p. 188 of vol. 1. of this journal.

- A. Dolinek: Über das objektive Photokolorimeter nach Dr. Šandera. *Z. Zuckerind. Čs. Rep.* 1930/31, 55, 376.
- A. Dolinek, J. Linhart, M. Šmidingerová: Srovnání metody obvyklého rozboru cukru s metodou jednoho navážení za použití konduktometru a jejich časové bilance. (Vergleichung der üblichen Zuckeranalyse mit der auf der Benützung einer einzigen Einwage und des Konduktometers beruhenden Methode nebst Vergleiches der zu beiden Verfahren erforderlichen Zeitdauer.) *Listy cukrovar.* 1930/31, 49, 336, *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930/31, 55, 439.
- J. V. Dubský et A. Rabas: Contribution à la connaissance de la formation des sels de glycocolle. *Collection* 1931, 3, 135.
- J. Formánek: Improved apparatus of Engler-Heusler. *Chem. Obzor* 1931, 6, 36.
- J. Frejka, J. Zíka et H. Hamerský: Sur la tétranitrosopyrocatechine et quelques-uns ses dérivés. *Pub. Fac. Sci. Univ. Masaryk* 1931, No 137.
- A. Glazunov and N. Chvorinov: Refining of copper in using electrodes adjusted in derivation and in series. Comparison of the process from the technical as well as economic standpoint. *Chem. Obzor* 1931, 6, 11, 66.
- J. Hampel: Sur la fabrication et l'importance du salpêtre de Guggenheim. (Conférence.) *Chem. listy* 1931, 25, 177, 234.
- A. Hamsík: Sur la globine. *Compt. rend. Soc. Biol.* 1930, 104, 243.
- A. Hamsík: Zur Krystallisation des Protoporphyrins. *Z. physiol. Chem.* 1931, 196, 195.
- A. Hamsík: Lékařská chemie. Učebnice pro mediky a příručka pro lékaře. Praktikum. (Medical chemistry. A text-book for medical students and a manual for physicians. A laboratory guide.) Published with the aid of the Ministry of education, Praha 1931, pp. 359.
- P. Herasymenko: On the technique of polarographic measurements. (A criticism of Mr. Lloyd's paper.) *Trans. Farad. Soc.* 1931, 27, 203.
- B. Hlavica and E. Trčka: Catalytic hydrogenation of the brown-coal and semi-coke Hedvika. Effect of the dry distillation degree of the semicoke upon its hydrogenation. *Chem. Obzor* 1931, 6, 66, 85, 117.
- V. Hovorka: Étude sur l'oxydation et le dosage de l'hydrazine et de la semicarbazide au moyen de l'iode de potassium. *Collection* 1931, 3, 285.
- A. Jílek et J. Lukas: Sur la précipitation des sels de manganèse par les carbonates au point de vue de l'analyse. *Collection* 1931, 3, 187.

- A. Jílek et J. Lukas: Sur la précipitation du manganèse par les carbonates solubles dans l'eau. *Chem. listy* 1931, 25, 225, 249.
- R. Jirkovský: Nouvelle méthode de recherche de faibles quantités de nickel et de cobalt dans les aciers sans altération de l'échantillon. *Chem. listy* 1931, 25, 254.
- R. Kargl: Studie o přesaturování. (Studie über das Übersaturieren.) *Listy cukrovar.* 1929/30, 48, 741, Z. Zuckerind. Čsl. Rep. 1930/31, 55, 479.
- Z. Klan: Behaviour of alkaloids in tissue by wounding the leaf of *Hyoscyamus niger* L. *Čas. Čsl. lékárnictva* 1931, 11, 85.
- K. Kobliha a E. Paleček: Průběh prvej saturace. IV. Vazba *CaO* v saturacním kalu. (Verlauf der ersten Saturation. IV. Die Bindung von *CaO* im Saturationschlamm.) *Listy cukrovar.* 1930/31, 49, 199, Z. Zuckerind. Čsl. Rep. 1930/31, 55, 379.
- Z. Köcher: Ein Fall von Stickstoffwasserstoffsäurevergiftung. *Klin. Wchschr.* 1930, 9, 2160.
- J. Kranich: Přehledy věd přírodních. Díl II., č. 1. Chemie fysikální a anorganická. Díl II., č. 2. Chemie organická. (Survey of the natural sciences. Part II., division 1. Physical and inorganic chemistry, pp. 321. Part II., division 2. Organic chemistry, pp. 215.) R. Promberger, Olomouc 1930.
- A. Kříž: The heterogeneity of an ingot made by the Harmet process, *J. Iron and Steel Inst.* 1930, 122, 13.
- A. Kříž and F. Pobořil: A contribution on the constitution of the Fe-C-Si system. *J. Iron and Steel Inst.* 1930, 122, 191.
- V. Kubelka: Die Internationale Kommission für die Analyse der künstlichen Beizmittel. *Collegium* 1931, No. 729, S. 16.
- V. Kubelka: International commission for analysis of artificial bating materials. *J. Soc. Leather Trades' Chem.* 1931, Feb.
- V. Kubelka, V. Němec a F. Berka: Analysa a zkoušení usní tříšlených. (Analysis and testing of tanned hides. Standard testing instructions of Czechoslovak Soc. for research and testing of materials and constructions, Inst. of Masaryk Academy of work, 1931, No. 7D.)
- V. Kubelka und A. Schneider: Beitrag zur Kenntnis und Beurteilung der Terpentinöle. *Chem. Umschau* 1931, 38, 29.
- V. Kubelka und O. Wollmarker: Freie Säuren bei der Analyse von pflanzlichem Leder. I. *Collegium* 1931, No. 73, S. 96.
- V. Kubelka et S. Žuravlev: Indice d'iode des essences de térbenthine. *Chem. Listy* 1931, 25, 124.

- F. E. Lloyd and V. Morávek: Further studies in periodic precipitation. *Journ. Phys. Chem.* 1931, 35, 1512.
- R. Lukeš et V. Prelog: Sur la constitution des arylamides de l'acide lévulique. Transformation du 1-phényl-2-méthyl-2-hydroxy-5-oxo-tétrahydropyrrole en anilide lévulique. *Chem. Listy* 1931, 25, 76, 101.
- V. A. Matula: The determination of uranium in pitchblende. *Chem. Obzor* 1931, 6, 124.
- J. Milbauer: Technology of inorganic colloids. *Chem. Obzor* 1931, 6, 53.
- J. Milbauer: Studien über die Darstellung von Imprägnationskohlen. *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930/31, 55, 435.
- J. Milbauer and F. Mašín: New detections regarding the toning of photographic pictures by means of sulphur and selenium. *Chem. Obzor* 1931, 6, 17.
- T. Nemes: Odstraňování některých rozpustných alifatických solí mastných kyselin z roztoku při saturaci. *Listy cukrovar.* 1930/31, 49, 315.
- A. Němec und A. Gračanin: Der Einfluss des Lichtes auf die Resorption von Kali u. Phosphorsäure bei Neubaueruntersuchung. *Z. Pflanz. Ernähr. Düng.* A 1930, 16, 102.
- R. Nováček: Dextro- und Lävorhamnitrihydrate, zwei enantiomorph krystallisierende Methylpentite. *Z. Krist.* 1931, 76, 569.
- D. F. Novotný and F. Toul: On the determination of traces of elementary oxygen. Part I. *Collection* 1931, 3, 241.
- A. Okáč: Gravimetric determination of aluminium by the cyanate method. Separation from manganese and zinc. *Pub. Fac. Sci. Univ. Masaryk* 1931, No. 135.
- M. Pavlík. Electrochemical and spectral investigations of nickel chloride solutions. Part I. *Collection* 1931, 3, 223. Part II. *ibid.* 1931, 3, 302.
- J. Peller: Znečišťování roztoků čisté sacharosy materiélem nádob. (Die Verunreinigung von Lösungen reiner Saccharose durch das Gefäßmaterial.) *Listy cukrovar.* 1930/31, 49, 143, *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930/31, 55, 287.
- J. Peller: Studium der elektrischen Leitfähigkeit der Melasse und der Nachproduktarbeit. *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930/31, 55, 399.
- V. Prelog et V. Hanousek: Étude de quelques alcools aminés supérieurs. I. Action du réactif de Grignard sur l'éther de l'acide 4-diméthylaminobutyrique. *Collection*, 1931, 3, 276.

- V. Přistoupil: Laboratory filtration. *Chem. obzor* 1931, 6, 1.
- O. Quadrat: A contribution to the problem of the analysis of basic slags and the representation of their composition in a triangular diagram. *J. Iron and Steel Inst.* 1930, 122, 175.
- B. Raýman: Polarographic studies with the dropping mercury cathode. Part XIX. The effect of some organic dyes on the maxima of current due to electro-reduction of oxygen. *Collection* 1931, 3, 314.
- O. Reiss: Vliv složení šťav na ztemnání při odpařování. (Der Einfluss der Saftzusammensetzung auf das Dunkeln beim Verkochen.) *Listy cukrovar.* 1930/31, 49, 41, Z. Zuckerind. Čsl. Rep. 1930/31, 55, 515.
- M. Rebek: Combinations among certain dyestuff radicles. *Collection* 1931, 3, 155.
- T. Rubeš et A. Zelený: Détermination de l'indice d'iode par les méthodes de Hanuš, Hübl et Wijs pour quelques huiles. *Čas. čsl. lékárnictva* 1931, II, 62, 88.
- V. Sázavský a K. Šandera: Cukrovnická analytika. (Analytical methods of sugar industry.) Pp. 406, published by Ústř. Spolek čsl. průmyslu cukrovar., Praha 1930.
- V. Sázavský, K. Šandera a A. Růžička: Stravitelnost proteinového kalu, získaného při čeréní diffusní šlávy. (Die Verdaulichkeit des beim Scheiden von Diffusionssaft erhaltenen Proteinschlammes.) *Listy cukrovar.* 1930/31, 49, 287, Z. Zuckerind. Čsl. Rep. 1930/31, 55, 415.
- F. Schulz: The determination of bromine in highly brominated hydrocarbons. *Collection* 1931, 3, 281.
- J. Schneider: Professor Josef Schneider †. *Chem. Obzor* 1931, 6, 33.
- J. Z. Schneider: The water hemlock (*Cicuta virosa*). I. Determination of cicutoxin in medical jurisprudence by Švagr's method. *Chem. Obzor* 1931, 6, 90.
- V. Staněk: O vyslazování kalu saturačního. (Über das Aussüßen des Saturationsschlammes.) *Listy cukrovar.* 1930/31, 49, 339, Z. Zuckerind. Čsl. Rep. 1930/31, 55, 443.
- V. Staněk a T. Nemes: Určování cukru v kalu saturačním pomocí chloridu zinečnatého. (Zuckerbestimmung im Saturationsschlamm vermittels Zinkchlorids.) *Listy cukrovar.* 1930/31, 49, 492, Z. Zuckerind. Čsl. Rep. 1930/31, 55, 451.

- V. Staněk a P. Pavlas: Další studie o zabarvování šťav při vyváření a odpařování za přítomnosti saturačního kalu, siřičitanu sodného a aktivního uhlí. (Weitere Studie über das Verfärbten der Säfte beim Auskochen und Verdampfen in Gegenwart von Saturationschlamm, Natriumsulfit und Aktivkohle.) *Listy cukrovar.* 1929/30, 48, 343, *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930/31, 55, 339.
- V. Staněk a K. Šandera: Monochromatické natriové světlo v polarimetrii a refraktometrii. (Monochromatisches Natriumlicht in Polarimetrie und Refraktometrie.) *Listy cukrovar.* 1930/31, 49, 311, *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930/31, 55, 307.
- K. Šandera a A. Růžička: Konduktometrické určování afinovanosti surových cukrů. (Konduktometrische Bestimmung der Affinierbarkeit von Rohzucker.) *Listy cukrovar.* 1930/31, 49, 355, *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930/31, 55, 423.
- J. Šatava: Prof. Dr. Fr. Ducháček †. *Chem. Listy* 1931, 25, 97.
- V. Šebesta: Neue Methode der radioaktiven Untersuchung pulverisierter Substanzen. *Z. Physik* 1930, 66, 598.
- B. Šetlík: Influence des métaux étrangers sur le nickelage. *Chem. Listy* 1931, 25, 123.
- V. Škola: Silicates riches en silice. (Conférence.) *Chem. Listy* 1931, 25, 30, 59.
- E. Švagr: La ciguë vireuse [Cicuta virosa L.]. (A propos de la note de J. Z. Schneider, Chem. Obzor 1931, 6, 90.) *Chem. Listy* 1931, 25, 257.
- O. Tomiček et O. Proček: Études mercurimétriques. *Chem. Listy* 1931, 25, 202.
- J. Vácha a J. Vašátko: Adsorpce z cukerných roztoků. III. Adsorpce v uhevné vrstvě. Předběžné pokusy s kyselinou octovou. (Adsorption aus Zuckerlösungen. III. Die Adsorption in der Kohlenschicht. Vorläufige Versuche mit Essigsäure.) *Listy cukrovar.* 1930/31, 49, 171, *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930/31, 55, 334.
- M. Valouch: The wave length and structure of the K-absorption edge of cobalt. *Collection* 1931, 3, 205.
- E. Varasova: Polarographic studies with the dropping mercury cathode. — Part XVIII. — The investigation of soap solutions. *Collection* 1931, 3, 216.
- V. Veselý et J. Páč: Sur les dérivés nitrés et aminés hétéronucléaires du 2-méthynaphtalène. *Chem. Listy* 1931, 25, 149, 173.
- V. Veselý et F. Štursa: Sur les acides monosulfoniques du 1-méthyl-naphtalène. *Collection* 1931, 3, 328.

- J. Vondrák a B. Zimmermann: Digesce vodou za studena. (Kalte wässerige Digestion.) *Listy cukrovar.* 1930/31, 49, 333, *Z. Zuckerind. Čsl. Rep.* 1930/31, 55, 395.
- E. Votoček et S. Malachta: Études synthétiques dans la série des méthyles. I. *Collection* 1931, 3, 265.
- E. Votoček, F. Valentin et O. Leminger: Sur le pouvoir rotatoire de certaines hydrazones sucrées en relation avec la structure stéréochimique au carbone  $\alpha$ . *Collection* 1931, 3, 250.
- J. Vykovákal: New outfit of the ether apparatus for the determination of the point of solidification of oils. *Chem. Obzor* 1931, 6, 87.

## LIVRES NOUVEAUX.

Fran Bubanović: Kemija. (Chimie.)

Tome 1.: I. Chimie générale, II. Chimie minérale (XVI + 618 pages, 2 tableaux).

Tome 2.: III. Chimie organique, IV. Biochimie (XII + 717 pages).

Tome 3. (en collaboration avec T. Pinter et M. Mladenović): V. Travaux pratiques de chimie analytique, VI. Analyse chimique de l'urine (XVII + 461 pages, 8 tableaux).

Zagreb 1930 et 1931. En langue croate.

Le volumineux livre de M. Bubanović, professeur de chimie à la Faculté de Médecine de Zagreb (Yougoslavie), s'adresse principalement à ses auditeurs, étudiants en médecine. Au cours de son activité pédagogique, l'auteur est arrivé à la conviction qu'à l'étudiant, le plus souvent peu préparé, il ne convient pas de présenter la chimie de manière condensée et par trop savante. S'il en est ainsi, le lecteur, qui ne fait pour ainsi dire que ses premiers pas en chimie, ne pénètre que rarement dans l'esprit de la science, et ses connaissances, étant purement de forme, s'évaporent rapidement. M. Bubanović essaie d'éviter cet écueil didactique sans faire perdre à son livre rien de sa valeur intrinsèque et sans l'abaisser au niveau d'un ouvrage superficiel de vulgarisation. La meilleure voie à suivre, celle adoptée jadis d'une manière magistrale dans les écrits d'E. Mach, est sans doute d'exposer historiquement les progrès de nos connaissances. L'auteur s'acquitte de sa tâche par une variante de ce procédé, et, ainsi qu'il l'expose dans la préface du livre, initie ses auditeurs et lecteurs aux commencements de la chimie par une méthode personnelle. Bien que, par suite de son caractère et style personnels, son livre produise sur le lecteur une impression inaccoutumée, on ne saurait lui dénier ni grande originalité ni haute valeur pratique.

L'auteur tâche d'atteindre son but par une forme aisément assimilable, et s'efforce, par un choix judicieux des matières d'enseignement, d'éveiller dans ses lecteurs l'intérêt pour la science, lequel constitue la condition primordiale d'une étude fructueuse. Il souligne notamment les faits intéressants au point de vue médical, et consacre plusieurs chapitres aux importantes théories physico-chimiques et biochimiques. Certaines parties du livre portent même un caractère purement philosophique.

Le tome 1 comprend les fondements de la stéchiométrie chimique et de la chimie physique. Vient ensuite la chimie minérale exposée sur la base du système périodique de Mendeléjev. Le tome se termine par des calculs relatifs à la stéchiometrie.

Le tome 2, consacré à la chimie organique et à la biochimie, donne, après une courte introduction, la description des représentants les plus simples de composés aliphatiques et cycliques, en tenant compte particulièrement des substances d'importance physiologique. Le fait que les glucides, les matières grasses, lipoïdes

et albuminoïdes ne sont traités que plus tard, dans la partie biochimique du livre, a permis à l'auteur d'éviter des répétitions inutiles. Les chapitres chimiques ultérieurs traitent des cycles naturels subis par les corps simples dans la nature, des constituants minéraux des organismes vivants, des vitamines, des hormones, des ferment, etc. L'importance de la chimie physique pour la recherche biochimique est constam-ment accentuée.

Le tome 3 comprend la chimie analytique grossso modo dans l'étendue répondant à l'enseignement de cette branche à l'Institut de l'auteur. Presque la moitié de ce dernier tome est consacrée à l'analyse de l'urine et du suc gastrique.

On ne saurait toujours être d'accord avec l'auteur, ni en ce qui concerne le choix des matériaux, ni pour l'exposition, et l'on pourrait peut-être relever quelques fautes, peu significantes il est vrai, ce qui ne peut naturellement point surprendre dans un ouvrage si étendu et comprenant des sujets si variés. Toutefois, il faut reconnaître avec plaisir que l'auteur a bien atteint le but auquel il vise dans la préface du livre: de donner aux étudiants en médecine et à ceux des sciences connexes un cours de chimie à la fois original et facile à suivre, donc utile.

Je suis sûr que l'important ouvrage de M. Bubanović rendra de bons services à la jeunesse étudiante yougoslave.

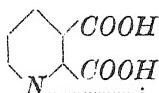
V. Prelog.

---

## LES SELS CUIVRIQUES DE L'ACIDE QUINOLÉIQUE

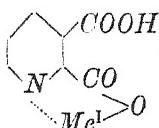
par J. V. DUBSKÝ et A. OKÁČ.

L'acide quinoléique (pyridine-2,3-dicarbonique)

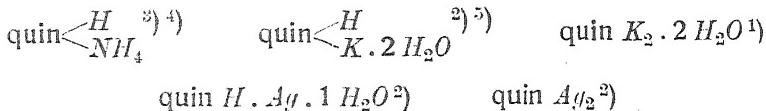


est un des six acides pyridine-dicarboniques possibles, tous connus. La position 2,3 des deux groupes carboxyle a été démontrée par la formation de l'acide lors de l'oxydation de la quinoléine,<sup>1)</sup> et d'autre part elle découle de la connaissance des autres acides pyridine-dicarboniques. Sa constitution, à elle seule, fait prévoir que les deux fonctions carboxyle ne sauraient être équivalentes, car l'influence de l'azote pyridinique sur le groupe carboxyle en 2 doit être plus prononcée que pour le carboxyle en 3. Le carboxyle en 2 se laisse aisément détacher entre 150 et 160° avec formation d'acide pyridine-3 monocarbonique (nicotique),<sup>2)</sup> tandis que le carboxyle situé en 3 n'est plus éliminable par une élévation ultérieure de la température, car dans ces conditions la molécule est entièrement détruite.

L'influence exercée sur le groupe carboxyle par le voisinage de l'azote doit se traduire principalement chez les sels de l'acide quinoléique : les métaux seront, en effet, sous la dépendance des valences secondaires, dans le rayon d'action du groupe basique, de sorte que les sels formés appartiendront au type des sels complexes internes :



Conformément à cela, la littérature ne mentionne que le sel acide d'ammonium, alors que pour les autres métaux monovalents on a pu préparer les sels normaux et les sels acides :



Les sels des métaux monovalents obtenus jusqu'à présent permettent de conclure que l'une et l'autre fonctions carboxyle peuvent prendre part à la formation des sels. En réalité, l'influence du groupe basique sur la nature acide du carboxyle en 2 s'est révélée moins marquée que, par exemple, pour le glycocolle:

On peut titrer l'acide quinoléique de manière tout à fait normale par les alcalis en présence de phénolphthaléine, et le point de virage n'apparaît qu'après consommation de 2  $NaOH$  pour 1 quin  $H_2$ . Il paraît que le noyau benzénique affaiblit la basicité à un degré tel que l'une et l'autre fonctions carboxyliques se comportent normalement vis-à-vis de la base forte.

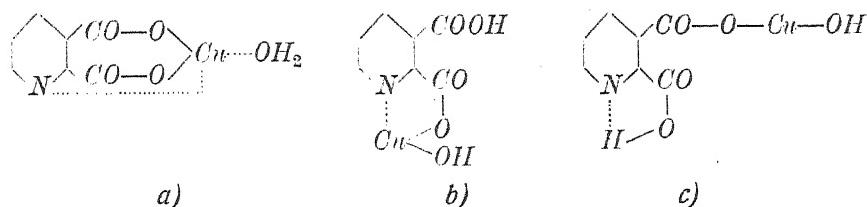
La question se pose maintenant de savoir à quel type appartiennent les sels des métaux bivalents et quel sera le comportement des deux groupes carboxyle dans leur formation. Jusqu'à présent, on ne connaît que le sel barytique quin  $Ba \cdot 2H_2O$ , qui n'a pas d'importance particulière pour la liaison complexe interne et correspond tout à fait aux sels normaux des métaux alcalins, et un seul sel cuivrique quin<sub>2</sub> $Cu \cdot H_2 \cdot 1H_2O$ , préparé par Böeseken<sup>6)</sup> et caractéristique de l'acide quinoléique. En précipitant le quinoléate de sodium par l'acétate cuivrique Böeseken obtint un précipité cristallin vert dont l'ébullition avec l'acide azotique (de densité 1·2) a fourni le sel acide signalé ci-dessus sous forme de petits cristaux bleu outremer, peu solubles, aciculaires sous le microscope. Chauffé en tube capillaire, le sel noircissait à 258°, séché à 130°, il se décomposait avec perte d'eau.

Le sel vert obtenu par Böeseken comme produit intermédiaire nous intéressait bien, mais malgré toute une série d'essais nous n'avons pas réussi à le saisir. En reproduisant exactement l'expérience de Böeseken nous n'obtenions régulièrement qu'un sel bleu clair, de composition quin  $Cu \cdot 1H_2O$  dont la cristallisation dans l'acide azotique ( $d = 1\cdot 2$ ) fournissait le sel acide quin<sub>2</sub> $\cdot Cu \cdot H_2$  de couleur bleu outremer. Dans aucun cas notre produit ne renfermait d'eau de cristallisation, ses analyses concordaient avec la composition d'un sel anhydre. Pas même un chauffage à 130° prolongé à 7 heures n'a révélé de perte d'eau ou de changement d'aspect.

C'est seulement en présence d'un excès d'alcali que nous avons pu observer la teinte verdâtre du produit intermédiaire. Le précipité

bleu verdâtre ne devenait complètement vert que par dessiccation à 100°. Il renfermait pour 1 quin presque 3 Cu, et sa composition était très inexacte, ce qui nous fait conclure qu'il s'agit là d'un mélange de quinoléate et de sel »ol« basique,<sup>7)</sup> et non pas d'une espèce chimique. Cela est d'ailleurs attesté par le fait que lorsqu'on chauffe le liquide réactionnel le précipité verdâtre devient vert brunâtre et présente, à cet état, également une composition peu définie, c'est-à-dire 2 quin pour environ 3 Cu. En un mot, il nous a été impossible de préparer à l'état individuel le précipité intermédiaire vert de Böeseken. Les précipités verdâtres qui se forment en présence d'un excès d'alcali s'étaient révélés être des mélanges. Si l'on se rappelle que des variations parfois insignifiantes du mode de préparation peuvent conduire à des hydrates différents, on s'expliquera sans difficulté que nous ayons pu obtenir constamment le sel acide anhydre, très stable à 130°.

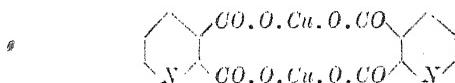
Le sel cuivrique dit normal (I) de l'acide quinoléique,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2$ , bleu clair, renfermait, par contre, toujours 1 mol. d'eau attachée très solidement, de sorte que même une dessiccation très prolongée à  $130^\circ$  n'a donné aucune perte de poids. De même, dans aucun de nos essais nous n'avons pu obtenir le sel anhydre. On pourrait donc formuler le composé I de la manière suivante:



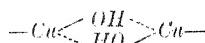
Le groupe carboxyle libre devrait bien entendu former des sels mixtes ultérieurs.

La lessive froide n'a opéré qu'une dissolution partielle du corps avec formation du sel cuprisodique dit normal que nous signalons plus bas. Par la lessive chaude le corps devenait brun vert. Nous

\*) La forme bimoléculaire



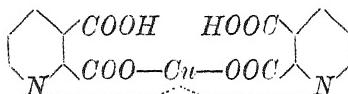
n'est pas non plus exclue. Chez les sels basiques (*b*, *c*) on peut encore supposer l'existence de sels *zinc*:



nous sommes efforcés d'introduire dans le groupe carboxyle libre un atome d'argeni, sans toutefois réussir, que nous ayons traité le corps par l'azotate d'argent directement ou en solution ammoniacale. Par cristallisation dans l'ammoniaque il s'est formé le sel avec 1 mol. d' $NH_3$ .

En faisant bouillir le composé I avec de l'acide azotique on obtient le sel dit acide,  $\text{quin}_2Cu \cdot H_2$  à l'état de petites aiguilles bleu outremer, très stables, de composition II:

II



A la différence du corps I le corps II est peu soluble dans l'eau, il est dissocié suivant le schéma

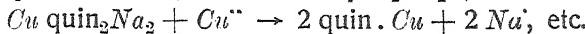
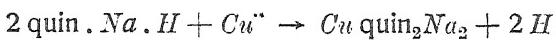


On peut l'envisager comme un acide  $[Cu \cdot \text{quin}_2]H_2$ ; sa nature acide se manifeste par le rougissement du papier tournesol et la formation de sels. Le corps se forme, en outre, par action ultérieure de l'acide quinoléique sur le corps I, mais avec un rendement faible, ce qui confirme que la dissociation de ce corps est peu considérable.

Par action des lessives il se forme des sels alcalins  $[Cu \cdot \text{quin}_2]K_2 \cdot 2H_2O$  et  $[Cu \cdot \text{quin}_2]Na_2 \cdot 8H_2O$ , aisément solubles dans l'eau. L'un et l'autre sels sont en petits prismes d'un bleu intense; séchés à  $130^\circ$  ils perdent de l'eau et se désagrègent en une poudre bleu clair. Le sel potassique perd lentement l'eau même par un séjour prolongé à l'air. Les sels alcalins sont aisément solubles dans l'ammoniaque; toutefois la solution ammoniacale ne sépare pas de produit d'addition mais le sel alcalin initial, ce qui témoigne d'un degré considérable de saturation coordinative de l'atome central de cuivre. Par action des acides minéraux les sels alcalins régénèrent l'acide II. Dans les solutions aqueuses des sels alcalins on peut facilement prouver l'existence des ions des métaux alcalins, tandis que la présence de l'ion  $Cu''$  ne se laisse démontrer qu'au moyen de réactifs énergiques ( $H_2S$  ou  $K_4Fe(CN)_6$  à l'ébullition). Dans les solutions aqueuses le cuivre ne peut être décelé par les lessives alcalines, l'iodure de potassium; avec le ferrocyanure de potassium à froid on obtient une coloration rougeâtre, et c'est seulement à l'ébullition qu'apparaît un précipité floconneux.

Avec l'ammoniaque l'acide II forme un sel normal d'ammonium  $[Cu \cdot \text{quin}_2](NH_4)_2$  anhydre, et, de même que les sels anhydres alcalins, bleu clair, soluble dans l'eau, surtout à chaud.

Outre ceux décrits plus haut on peut préparer divers autres composés cuivrques de l'acide quinoléique par combinaison de leurs constituants dans le rapport nécessaire, comme il sera montré dans la partie expérimentale du présent travail. Ainsi, par exemple, on peut réaliser les combinaisons:



Mentionnons ici l'intéressant phénomène de cristallisation qui apparaît lors de la formation, en solution neutre, du sel d'argent de l'acide quinoléique: Il se sépare rapidement un épais précipité gélatineux (gel) qui se transforme, également avec assez de rapidité, en un précipité cristallin tombant au fond du vase.

### Partie expérimentale.

#### Préparation de l'acide quinoléique $C_7H_5NO_4$ .<sup>1)</sup> <sup>2)</sup>

Dans un mélange de 10 gr de quinoléine et de 40 cc. d'eau, chauffé au bain-marie, on a introduit par petites portions une solution à 3% de permanganate de potassium (en tout 87 gr de  $KMnO_4$  dans 2·9 litres d'eau). Le bioxyde  $MnO_2$  a été écarté par filtration, le filtrat a été modérément acidulé par  $HNO_3$ , évaporé à faible volume, acidulé de nouveau par  $HNO_3$ , puis précipité par de l'acétate de plomb. Après lavage, le sel plombique a été décomposé par  $H_2S$ . L'évaporation à faible volume a fourni de petites écailles jaunes, fondant, après recristallisation dans l'eau chaude avec décoloration au noir animal, entre 185 et 190° en se décomposant partiellement; une décomposition ultérieure et complète a lieu vers 225°. Après nouvelle recristallisation, le rendement était de 2 gr de produit faiblement jaunâtre.

#### Titrage de l'acide quinoléique.

0·2427 gr d'acide dans 100 cc. d'eau ont consommé, à chaud, 29·1 cc. de  $NaOH$  N/10 (indicateur phénolphtaléine):

Consommation observée                    0·1164 gr de  $NaOH$ .

Consommation calculée pour quin  $Na_2$     0·1162 gr de  $NaOH$ .

#### Quinoléate acide de sodium, quin $Na \cdot H$ .

1 gr d'acide a été dissous dans 6·03 cc.  $NaOH$  normal (rapport moléculaire 1:1). La solution sépare de petites aiguilles blanches, luisantes, aisément solubles dans l'eau, à réaction acide.

A 100°, aucune perte de poids n'a pu être constatée. Chauffé en tube capillaire, le sel devient un peu foncé vers 260° sans qu'on puisse observer d'autre changement au-dessous de 320°. Le dosage d'azote\*) a été opéré sur un produit séché pendant 24 heures sur une plaque poreuse:

Substance: 8·6 mgr, N 0·579 cc. (20·5°, 738·6 mm).

Quin *Nu.H* (p. m. 189): Trouvé N 7·45%.

Calculé N 7·41%.

### Quinoléate acide d'argent, quin. *Ag.H.1H<sub>2</sub>O*.

Il se forme dans les solutions acides même en présence d'un excès d'*Ag*. 40 cc. d'acide quinoléique N/20 sont additionnés de 20 cc. de *AgNO<sub>3</sub>* N/10 (1 quin : 2 *Ag*). En peu de temps, la solution sépare des groupes de fins cristaux blancs, aciculaires jusqu'à capillaires, qu'on dessèche sur une plaque poreuse. Les eaux mères, fortement acides, renferment la moitié de l'argent mis en œuvre.

Chauffé en tube capillaire, le sel se décompose à 210° environ, il est facilement soluble dans l'ammoniaque, un peu soluble dans l'eau. La solution aqueuse est acide et donne avec *NaCl* un précipité de *AgCl*.

A 100° il y a perte d'eau, à 130° on observe une odeur de caramel et une décomposition partielle.

Analyse:

Substance: 9·90 mgr, N 0·394 cc. (20°, 749 mm).

0·0872 gr, *Ag* 0·0323 gr.

0·0872 gr, perte à 100° 0·0054 gr.

Quin *Ag.H.H<sub>2</sub>O*: Trouvé N 4·57%, *Ag* 37·04 gr, *H<sub>2</sub>O* 6·19%.

Calculé N 4·78%, 36·96%, 6·17%.

### Quinoléate d'argent, quin. *Ag<sub>2</sub>*.

On l'obtient aisément en milieu neutre ou faiblement alcalin. A 10 cc. d'acide quinoléique N/20 sont ajoutés 5 cc de *AgNO<sub>3</sub>* N/10 (1 quin : 2 *Ag*), puis 1·5 cc. d'acétate de sodium N/1.

Il se forme aussitôt un gel consistant qui occupe entièrement le volume du liquide. Au bout d'un temps assez court toutefois, le gel se désagrège pour donner un précipité cristallin blanc qui se rassemble

\*) Les dosages d'azote ont tous été effectués par la microméthode Dumas-Dubský.

rapidement au fond du vase. On filtre et on lave à l'eau (dans laquelle le produit est peu soluble).

Séché à l'air libre pendant 24 heures, le corps ne subit plus de changement à 100° ou même à 130°.

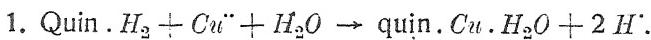
Analyse:

Substance: 0·0337 gr, Ag 0·0192 gr.

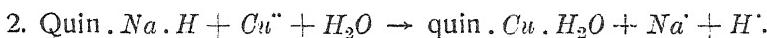
Quin.  $Ag_2$ : Trouvé Ag 56·97%.

Calculé Ag 56·66%.

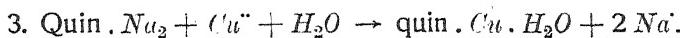
Quinoléate normal de cuivre, quin.  $Cu \cdot H_2O$ .



A 1·7 gr d'acide dans 400 cc. d'eau on ajoute 2 gr d'acétate cuivrique dans 50 cc. d'eau. Le précipité bleu clair pulvérulent, maintenu à 50°, se dépose au bout de plusieurs heures. La précipitation est sensiblement quantitative, le filtrat est incolore et possède une réaction acide. Après lavage à l'eau, le produit a été séché, pendant 3 jours, sur de la porcelaine dégourdie.



1 gr d'acide dissous dans 6·03 cc. de  $NaOH$  N/1 est additionné lentement de 24 cc. d'une solution N/2 d'acétate cuivrique (1 quin: 1  $Na$ : 1  $Cu$ ). Tant qu'on n'a pas introduit la moitié de l'acétate cuivrique, la solution acquiert une couleur bleu intense sans précipiter, ce n'est qu'à partir de ce moment qu'elle commence à séparer un corps bleu vert d'abord, virant bientôt au bleu pur. Le filtrat est incolore, de réaction acide, et ne précipite plus par l'acétate cuivrique. Le produit bleu clair, microcristallin, se laisse aisément laver, il ne renferme pas de  $Na$ .



1 gr d'acide, 12·06 cc. de  $NaOH$  N/1, 24 cc. d'acétate cuivrique N/2 (1 quin.: 2  $Na$ : 1  $Cu$ ). L'allure de la réaction est celle de l'essai 2, mais le précipité formé en solution neutre ne se laisse filtrer que difficilement. Il a été purifié par décantation lente et lavage à l'eau, puis séché pendant 3 jours sur une plaque poreuse. Le produit obtenu forme une poudre bleu clair.

4. 1·7 gr d'acide quinoléique dans 400 cc. d'eau, 10 cc. de  $KOH$  2 N (excès d'alcali), 2 gr d'acétate cuivrique cristallisé dans 50 cc. d'eau. L'allure de la réaction est analogue à celle décrite dans l'essai 2,

mais le précipité a une nuance verdâtre. Les eaux mères sont d'un bleu intense. Le produit a été analysé après lavage à l'eau et dessiccation, prolongée à 2 jours, sur une plaque poreuse.

Substance:

0·1157 gr, perte sur $CaCl_2$	0·0044 gr . . . .	3·80% de Cu.
perte à 100° (avec verdissement)	0·0089 gr . . . .	7·69% de Cu.
après évaporation avec $H_2SO_4$		
concentré et calcination	0·0595 gr de $CuO$	41·09% de Cu.
11·10 mgr, N 0·278 cc. (24°, 749·3 mm)	. . . . .	N 2·93% de Cu.
18·78 mgr, N 0·446 cc. (18°, 745 mm)	. . . . .	N 2·73% de Cu.

Rapport N:Cu 1:3·09 resp. 1:3·32.

Nous pensons qu'il s'agit là d'un mélange d'acétate basique »ol« avec le quinoléate cuivrique. Les eaux mères bleues ont séparé à 50° un précipité bleu clair de sel normal cuivrique. Après son élimination par filtration et concentration du filtrat à faible volume, apparurent de petits cristaux prismatiques, d'un bleu intense, et dont il sera question plus bas. Il se forme donc en présence d'un excès d'alcali successivement trois produits: un corps basique de composition indéfinie, le sel normal cuivrique I, un sel cupripotassique.

Lorsque le mélange réactionnel de l'essai 4 est chauffé au bain-marie, le précipité se transforme en une poudre vert brun, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, aisément soluble dans l'ammoniaque et l'acide azotique. L'analyse du produit fait voir qu'il ne s'agit pas là d'un corps défini mais seulement d'un mélange.

Substance:

0·1358, gr perte sur $CaCl_2$	0·0029 gr . . . .	2·14% de Cu.
perte à 100°	0·0059 gr . . . .	4·34% de Cu.
0·1358 gr	$CuO$ 0·0603 gr . . . .	35·48% de Cu.
12·11 mgr, N 0·515 cc. (16·5°, 740 mm)	. . . . .	4·88% de N.

Rapport N:Cu 1:1·67.

Analyse:

1. Substance 0·1064 gr,  $CuO$  0·0341 gr . . . . 25·60% de Cu.
2. » 0·0735 gr,  $CuO$  0·0234 gr . . . . 25·43% de Cu.
4. » 0·1078 gr,  $CuO$  0·0344 gr . . . . 25·49% de Cu.
2. » 11·00 mgr, N 0·570 cc. (24°, 740·2 mm) 5·83% de N.
3. » 8·17 mgr, N 0·399 cc. (24°, 744·2 mm) 5·49% de N.
- » 13·22 mgr, N 0·665 cc. (17°, 740·0 mm) 5·76% de N.

Calculé pour quin.  $Cu \cdot H_2O$  (poids moléculaire 246·6) 25·79% de cuivre, 5·68% d'azote.

#### Propriétés:

Le corps est microcristallin jusqu'à pulvérulent, bleu clair. Chauffé en tube capillaire, il devient jaune vert à 270° environ avec faible dégagement de gaz, vers 300°, il y a complète décomposition. Entre 100° et 130° on n'observe ni changement d'aspect, ni de poids. Il est insoluble, même à chaud, dans l'eau, l'alcool, l'éther, peu soluble dans l'acide acétique, mieux dans  $NaOH$  2 N. Dans l'acide azotique 2 N il se dissout lentement, moins lentement dans  $HNO_3$  de densité 1·2, rapidement dans  $HNO_3$  concentré. L'ammoniaque concentrée le dissout aisément en donnant un liquide bleu foncé.

#### Action de l'ammoniaque:

0·55 gr de quin.  $Cu \cdot H_2O$  sont dissous dans 2 cc d'ammoniaque concentrée. Au lendemain, la solution violette offre un dépôt de petits cristaux semisphéroïdaux bleu violet intense. Lors de leur écartement il y a aussitôt séparation, en grande quantité, d'une poudre cristalline bleu clair.

Les cristaux semisphéroïdaux bleu foncé sont insolubles dans l'eau, sous l'action des acides dilués ils régénèrent le corps initial bleu clair. Ils ne sont plus solubles dans la pyridine. Une fois isolés, les cristaux sont assez stables au contact de l'air, à 100°, ils prennent rapidement une couleur bleu clair et perdent, après 5 heures de dessiccation, 2 mol. d'eau.

En tube capillaire, ils deviennent foncés vers 200°; à 265°, ils se retrécissent sans qu'on puisse observer de décomposition ultérieure jusqu'à 320°. Après dessiccation à 100°, les cristaux renferment presque la totalité de l'azote initial (trouvé: N 9·13%), pendant la dessiccation ultérieure à 130°, leur poids ne change plus. Dans quelques-uns des essais on a obtenu, au lieu des cristaux semisphéroïdaux, des cristaux grenus, avec un rendement quantitatif si la cristallisation se faisait sans agitation.

#### Analyse:

Substance: 0·0819 gr, perte à 100°	0·0104 gr . . . . .	$H_2O$	12·70%.
0·0819 gr, $CuO$	0·0231 gr . . . . .	$Cu$	22·53%.
6·04 mgr, N 0·522 cc. (19°, 738·6 mm)	. . N		9·82%.
9·42 mgr, N 0·782 cc. (15·4°, 735·7 mm)	. . N		9·51%.

Calculé pour quin.  $Cu \cdot NH_3 \cdot 2H_2O$   $H_2O$  12·79%,  $Cu$  22·57%, N 9·94%.

Le précipité bleu clair est lui aussi insoluble dans l'eau, à 100°, il conserve son aspect, mais lorsque, après quelques jours, son poids devient constant, la perte totale correspond à 2  $H_2O$ .

En tube capillaire, le corps se rétrécit à 266° et prend une teinte foncée sans plus s'altérer jusqu'à 320°. La composition correspond à celle des cristaux bleu foncé.

#### Analyse:

Substance: 0·0900 gr, perte à 100° 0·0101 gr . .  $H_2O$  11·22%.

0·0900 gr, Cu 0·0260 gr . . . . . Cu 23·08%.

5·37 mgr, N 0·446 cc. (16°, 736 mm) N 9·50%.

12·21 mgr, N 1·112 cc. (22°, 749 mm) N 10·38%.

Calculé:  $H_2O$  12·79%, Cu 22·57%, N 9·94%.

#### Action des lessives:

Après addition de quinoléate cuivrique à une solution N/10 de soude caustique (dans le rapport moléculaire 1:1), à la température ordinaire, ce n'est qu'après quelque temps qu'on observe la formation d'un liquide bleu foncé. La dissolution ne se fait que fort lentement. Même après 3 jours et en agitant de temps en temps, une partie considérable du précipité reste non dissoute. Le liquide bleu intense dépose, lorsqu'on l'abandonne, de petits prismes caractéristiques du sel cuprisodique quin.<sub>2</sub>Cu . Na<sub>2</sub>.8  $H_2O$ .

Lorsque le mélange réactionnel est porté à l'ébullition, la partie non dissoute passe à l'état d'un précipité pulvérulent brun vert, ressemblant au corps décrit page 472. L'ébullition avec l'eau du sel quin . Cu .  $H_2O$  ne produit pas de changement de couleur même après un chauffage prolongé; pour que la transformation ait lieu, il faut ajouter une goutte d'alcali. Le filtrat bleu après le précipité brun vert sépare de nouveau du sel cuprisodique.

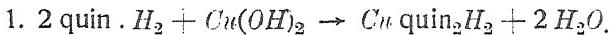
La potasse caustique se comporte de même, les solutions déposent le sel cupripotassique quin . Cu . K<sub>2</sub>.2  $H_2O$ .

Essai: Quin . Cu .  $H_2O$  + AgNO<sub>3</sub> + NH<sub>3</sub>.

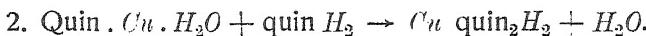
Il a été fait pour décider si le sel cuivrique présente un groupe carboxyle libre: 0·5 gr de sel quin . Cu .  $H_2O$  sont additionnés de 20 cc d'AgNO<sub>3</sub> N/10 (1 quin:1 Ag), puis mélangés soigneusement. Pas même après un temps prolongé on ne peut observer de changement du précipité, et la prise d'essai, lavée à l'eau, ne contient pas d'argent. La solution fait déposer de menus cristaux grenus, bleu foncé, qui ne renferment pas d'argent; ils ont pu être reconnus comme étant

le sel quin.  $Cu \cdot NH_3 \cdot 2H_2O$ . La totalité de l'argent a pu être retrouvée dans le filtrat après ces cristaux.

### Quinoléate acide de cuivre, $Cu \cdot \text{quin}_2H_2$ .



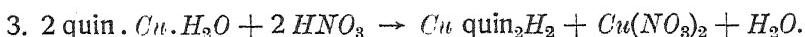
A un mélange de 1·25 gr de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  dans 10 cc. d'eau et de 1·58 gr de  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  dans 50 cc. d'eau, on a ajouté, en mélangeant, 1·70 gr d'acide quinoléique dans 450 cc. d'eau. L'hydroxyde cuivrique s'est rapidement dissous. Après une heure de chauffage au bain-marie et filtration, le liquide bleu clair a été concentré à 50°, après quoi il sépara de petites aiguilles bleu violet. Le sulfate de baryum recueilli renferme une quantité considérable de produit absorbé qu'on peut récupérer par digestion du précipité avec de l'acide azotique (1:1).



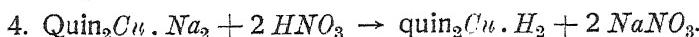
a) 0·62 gr de quin.  $Cu \cdot H_2O$  ont été agités avec 0·42 gr d'acide quinoléique dans 150 cc. d'eau.

Le sel cuivrique n'entre pas visiblement en solution. Sur un autre échantillon on a pu constater que la dissolution n'a même pas lieu à l'ébullition. Le mélange a été maintenu ensuite au bain-marie pendant une journée entière, puis filtré. Le filtrat, concentré par évaporation, sépare une faible quantité d'aiguilles bleues de sel acide, atteignant jusqu'à 1 mm, à côté des écailles jaunâtres de l'acide échappé à la réaction.

b) Le mélange réactionnel signalé sub a) a été mis en solution par addition de 8 cc d'acide azotique concentré, puis évaporé à la moitié de son volume au bain-marie. Le résidu sépara bientôt des cristaux bleus de sel acide, dont la solution ne renfermait pas d'ion  $NO_3^-$ . Les eaux mères ont fourni une nouvelle portion de ce sel sous forme d'une poudre bleue un peu plus claire.



0·5 gr de sel quin.  $Cu \cdot H_2O$ , chauffés à l'ébullition avec 20 cc. d'acide azotique (d 1·2) entrent complètement en solution. Après quelque temps, le liquide fait déposer de petites aiguilles luisantes, bleu outremer.



Une petite quantité de quinoléate cuprisodique est additionnée d'acide azotique d 1·2. Les cristaux, bleu foncé au début, deviennent

plus clairs et se désagrègent en un précipité floconneux qui entre en solution au bout de quelques jours. La solution sépare des aiguilles de sel acide.

Analyse:

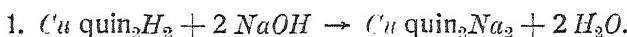
1.	Substance: 0·0657 gr, $CuO$ 0·0136 gr . . . $Cu$ 16·49%.
	» 0·1293 gr, $CuO$ 0·0265 gr . . . $Cu$ 16·37%.
2.	0·1311 gr, $CuO$ 0·0264 gr . . . $Cu$ 16·09%.
	» 0·0833 gr, $CuO$ 0·0166 gr . . . $Cu$ 15·92%.
3.	0·0874 gr, $CuO$ 0·0176 gr . . . $Cu$ 16·09%.
1.	» 7·06 mgr, $N$ 0·445 cc. (18°, 748·6 mm) $N$ 7·28%.
3.	» 8·78 mgr, $N$ 0·543 cc. (16°, 748·0 mm) $N$ 7·19%.

Calculé pour  $Cu \cdot \text{quin}_2H_2$   $Cu$  16·07%,  $N$  7·12%.

Propriétés:

Le sel est en petites aiguilles luisantes, de couleur bleu outremer, ou en poudre cristalline de teinte plus claire. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'eau. Dans l'alcali 2  $N$  ou l'acide azotique concentré il se dissout lentement, aisément dans l'ammoniaque. En tube capillaire, il se décompose entre 297 et 304°, mais déjà vers 257° il y a faible dégagement de gaz. Maintenu entre 100 et 110°, il ne subit aucune perte, pas même après chauffage à 130° prolongé à 7 heures. Sa solubilité, quoique faible, se révèle le mieux par l'action sur le papier tournesol en présence d'une goutte d'eau.

Quinoléate cuprisodique  $Cu \text{quin}_2Na_2 \cdot 8H_2O$ .



0·187 gr de sel  $Cu \text{quin}_2H_2$  sont dissous dans 9·45 cc. de  $NaOH$   $N/10$  (1  $Cu$ :2  $Na$ ). Après 10 minutes d'agitation, le sel mis en œuvre entre entièrement en solution; le liquide bleu, évaporé à faible volume, sépare de petits cristaux prismatiques d'un bleu violet intense, atteignant jusqu'à plusieurs millimètres, aisément solubles dans l'eau. La transformation est quantitative, car après l'évaporation à siccité des eaux mères on n'obtient pas d'autre produit.



Une solution de 0·5 gr d'acide quinoléique dans 6 cc de  $NaOH$   $N/1$  est additionnée de 6 cc. d'acétate cuivrique  $N/2$  ou d'une dose équi-

valente de  $CuSO_4$  (rapport quin:  $Na:Cu = 2:2:1$ ). La solution bleu intense fait déposer de petits cristaux prismatiques, luisants, qu'on lave avec un peu d'eau et qu'on dessèche sur une plaque poreuse.

Analyse:

Substance: 0·1329 gr,  $CuO$  0·0183 gr,  $Cu$  11·00%.

0·1329 gr,  $Na_2SO_4$  0·0325 gr,  $Na$  7·92%.

15·04 mgr,  $N$  0·643 cc. (21°, 738·0 mm)  $N$  4·82%.

23·11 mgr,  $N$  1·000 cc. (23·5°, 742 mm)  $N$  4·86%.

11·48 mgr,  $N$  0·489 cc. (23·2°, 743·2 mm)  $N$  4·81%.

0·0663 gr, perte à 100° 0·0099 gr  $H_2O$  14·93%.

perte à 130° 0·0118 gr  $H_2O$  17·80%.

Calculé pour  $Cu$  quin<sub>2</sub> $Na_2 \cdot 8 H_2O$   $Cu$  10·90%,  
 $Na$  7·88%,  $N$  4·80%, pour une perte de 5  $H_2O$  15·52%,  
pour 6  $H_2O$  18·51%.

Propriétés:

Cristaux prismatiques bleu violet intense, luisants, aisément solubles dans l'eau. En tube capillaire, le point de décomposition est à 265°. La solution aqueuse n'est précipitée par les lessives ni à froid, ni à chaud. Le cuivre ne se laisse pas déceler par l'iodure de potassium, pas même à l'ébullition. Le ferrocyanure de potassium, après acidulation par de l'acide acétique, ne donne qu'une solution rougeâtre, et c'est seulement à l'ébullition qu'il se sépare, rapidement, un précipité volumineux de sel cuivrique. Un précipité floconneux se sépare aussi après un repos prolongé, contrairement à ce qu'on observe pour les solutions d'acétate cuivrique de même concentration, qui précipitent par le ferrocyanure immédiatement et déjà à froid. L'hydrogène sulfuré en milieu acide produit aussitôt un trouble de sulfure cuivrique. Les solutions aqueuses du sel cuprisodique ne donnent pas de précipité avec  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ . Seul  $Ba^{2+}$  en donne un. Additionnées d'acétate cuivrique elles ne subissent d'abord pas de changement visible, c'est seulement après quelque temps qu'il y a formation lente d'un précipité bleu clair de sel normal cuivrique.

Séchés à 100°, les cristaux perdent leur transparence, deviennent bleu clair, à 130°, ils se désagrègent en une poudre bleu clair. Celle-ci se dissout il est vrai dans l'eau, mais la solution fait déposer à côté du sel initial des traces d'un corps blanc. Par dessiccation à 100° le sel perd 5  $H_2O$ ; à 130°, presque 6  $H_2O$ , en se décomposant partiellement. Au contact de l'air les cristaux se montrent assez stables.

**Quinoléate cupripotassique  $Cu \text{ quin}_2 K_2 \cdot 2 H_2O$ .**

Il se forme, de manière analogue à celle décrite à propos du sel cuprisodique, par mélange de quinoléate de potassium et d'acétate cuivrique dans le rapport approprié, ou par dissolution de  $Cu \text{ quin}_2 H_2$  dans la potasse caustique. Il est en petits cristaux bleu intense.

Analyse:

Substance: 0·2044 gr,  $CuO$  0·0325 gr,  $Cu$  12·63%.

0·1128 gr,  $CuO$  0·0176 gr,  $Cu$  12·47%.

7·12 mgr,  $N$  0·366 cc. (22°, 749·5 mm)  $N$  5·87%.

Calculé pour  $Cu \text{ quin}_2 K_2 \cdot 2 H_2O$   $Cu$  12·52%,  $N$  5·51%.

Substance: 0·2044 gr, perte à 100° 0·0155 gr 7·58%.

0·1128 gr, perte à 100° 0·0080 gr 7·09%.

Perte calculée pour  $2 H_2O$  7·07%.

Propriétés:

Petits prismes luisants, bleu intense, insolubles dans l'alcool, aisément solubles dans l'eau, l'ammoniaque, se dissolvant lentement dans  $HNO_3$  2 N; au contact de  $NaOH$  2 N ils deviennent plus clairs et ne se dissolvent que partiellement. En tube capillaire, ils brunissent à 245°.

Dans les solutions aqueuses on ne peut que difficilement démontrer l'existence des ions  $Cu^{++}$  (de même que chez le sel cuprisodique), tandis que l'ion  $K^+$  se laisse constater d'une manière tout à fait normale en précipitant par  $[Co(NO_2)_6]Na_3$ .

Au contact de l'air, le corps s'effleurit lentement en devenant bleu clair; il perd une partie de son eau déjà sur  $CaCl_2$ , toute son eau à 100°. Le résidu est bleu clair.

La solution ammoniacale ne sépare pas de produit d'addition avec  $NH_3$  mais le corps initial: 19·95 mgr de cristaux qui s'étaient déposés dans la solution ammoniacale, ont donné 0·995 cc. d'azote à 23° et 749 mm, ce qui correspond à 5·44% d'azote, alors que le calcul en exige 5·51%.

**Quinoléate cupriammonique  $Cu \text{ quin}_2 (NH_4)_2$ .**

Le sel acide  $Cu \text{ quin}_2 H_2$  est dissous dans l'ammoniaque concentrée. La solution bleu fait déposer de beaux petits cristaux bleu clair, un peu solubles dans l'eau froide, bien solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'alcool. En tube capillaire, il y a noircissement aux environs de 260°, sans qu'il y ait changement ultérieur jusqu'à 300°. A 100°, on ne constate aucune perte de poids, à 130°, il y a décomposition partielle.

## Analyse:

Substance: 13.59 mgr, N 1.602 cc. (22°, 749.4 mm) N 13.44%.

Calculé pour  $C_n$  quin<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> N 13.10%.

*Institut de Chimie analytique de la Faculté  
des Sciences à l'Université Masaryk de Brno  
(Tchécoslovaquie).*

## Notes:

<sup>1)</sup> Z d. H. Skraup: *M.* 1881, 2, 147.

<sup>2)</sup> S. Hoogewerff et W. A. van Dorp: *Rec.* 1882, 7, 110.



<sup>4)</sup> Philips: *A.* 288, 257.

<sup>5)</sup> Lang, Skraup: *M.* 8, 313.

<sup>6)</sup> J. Böeseken: *Rec.* 1893, 12, 253.

<sup>7)</sup> Mémoire sur les sels *ul*, voir *Collection* 1930, II., 266.

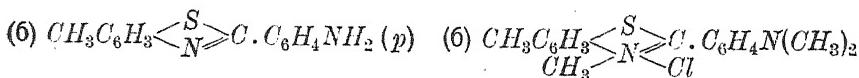
---

## RESEARCHES ON THIAZOLES. XVII. AN INVESTIGATION OF THE CONNECTION BETWEEN CONSTITUTION AND COLOR IN THE THIOFLAVINE GROUP

by MARSTON TAYLOR BOGERT and WILLIAM SIMPSON TAYLOR.

Of the thiazole dyes which have found commercial application, Thioflavine *T* (Colour Index No. 815) is one of the most interesting. Although the tonnage used annually is small, as compared with the more popular dyes, the demand for it still persists because, like Quinoline Yellow (Colour Index No. 801), it is one of the few dyes which give yellow shades with a highly prized greenish tone. Its structure is also noteworthy, not alone because it is a quaternary salt, but also because, as its discoverer Green himself pointed out, it is at least unusual for an amine like the *N*-dimethyl derivative of dehydrothio-*p*-toluidine, itself devoid of any tinctorial properties, to be converted into a dye merely by the addition of an alkyl halide.

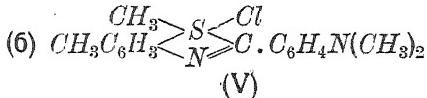
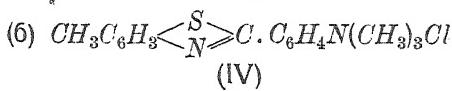
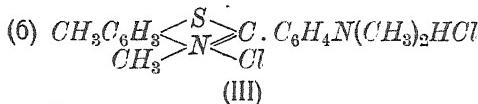
Thioflavine was described first in 1889 by Green,<sup>1)</sup> and in the same year Rosenheik<sup>2)</sup> took out U. S. patents covering its manufacture. In both cases, the reaction consisted simply in the alkylation of dehydrothio-*p*-toluidine (I) either by alkyl halide or by the alcohol and hydrochloric acid. The constitution of the product of such alkylation, however, has never been determined. Green<sup>1)</sup> placed the alkyl halide on the nuclear *N* (II). Schultz<sup>3)</sup> formulated it similarly, but with an additional *HCl* on the *-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>* group (III). Cain and Thorpe<sup>4)</sup> attached the alkyl halide to the *-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>* group (IV), whereas Möhlau and Bucherer<sup>5)</sup> assumed a sulfonium structure (V) for the compound. All of these formulas were purely assumptive and without experimental proof of their correctness in so far as the location of the alkyl halide group was concerned.



20

(I)

(II)



Bogert and Allen<sup>6</sup> studied the effect of constitution upon color in the case of certain isomeric thioflavines, in which the position of the methyl group upon the benzothiazole nucleus and of the amino group upon the 2-phenyl nucleus were varied, but did not attempt to prove the location of the alkyl halide itself in these dyes.

It seemed desirable, therefore, to look into this question, in the belief that some light might be thrown upon the problem and further knowledge gained concerning the bearing of structure upon tinctorial properties.

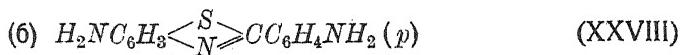
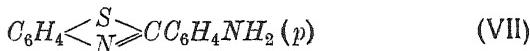
The syntheses carried out in the course of the work are indicated on the flow sheets which follow. These sheets are arranged according to the initial material used. (Flow Sheet A—C viz. p. 483 and 484.)

Flow Sheet A shows the zinc salt of *o*-amino phenylmercaptan, or the *o*-aminophenyl disulfide, as the progenitor of those benzothiazoles in which the substituents are on the 2-phenyl and not on the benzothiazole nucleus.

In Flow Sheet B, the point of departure is the dimethyl-*p*-phenylenediamine thiosulfuric acid (XI), from which were obtained benzothiazoles carrying a dimethylamino group in Position 6 on the benzothiazole nucleus, as well as substituents on the 2-phenyl.

Flow Sheet C shows the products derived from *p*-phenylenediamine mono- and di-thiosulfuric acids (XX and XXI), and includes benzothiazoles with simple or methylated amino groups in Position 6 of the benzothiazole nucleus and also on the 2-phenyl, as well as a few benzobisthiazoles.

The first line of attack was the attempted preparation and methylation of the following four compounds:



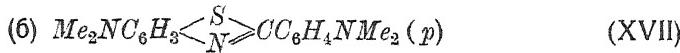
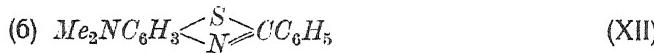
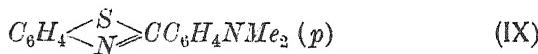


In 1894, a patent application<sup>7</sup> was filed in Germany, which was withdrawn the following year, and which claimed the manufacture of yellow basic thiazole dyes by heating under pressure for 15 hours at 170° 2-(*p*-aminophenyl)-benzothiazole with hydrochloric acid and methyl alcohol. These dyes were stated to be soluble in faintly acidulated water, and to dye shades essentially greener and faster to chlorine than the dyeings obtained with the thioflavines prepared from dehydrothio-*p*-toluidine or dehydrothio-*m*-xylidine under the Cassella patent.<sup>8</sup>

This patent application made the interesting assertion, further, that the dehydrothio bases from *m*- or *p*-xylidine gave alkylation products whose salts were not suitable for dyeing, whereas the base from *o*-xylidine (m. p., 49°) gave good dyes when alkylated.

The first three compounds depicted above (VII, XXVIII and XIV) were synthesized, but not the fourth. Methylation was undertaken by heating these three amines with methyl alcohol and hydrochloric acid under pressure, but the products, even after laborious purification, failed to give satisfactory analytical results, so the plan of attack was changed, and dimethylamino-benzothiazoles were heated in a Parr bomb at 100°—110° with excess of methyl iodide. This method yielded quaternary salts without the liberation of any halogen acid, and the products were generally obtained easily in satisfactory analytical purity.

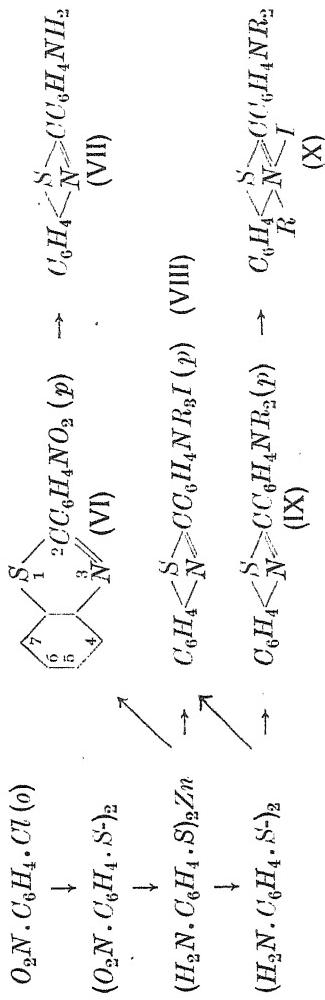
The thiazoles used in these reactions were



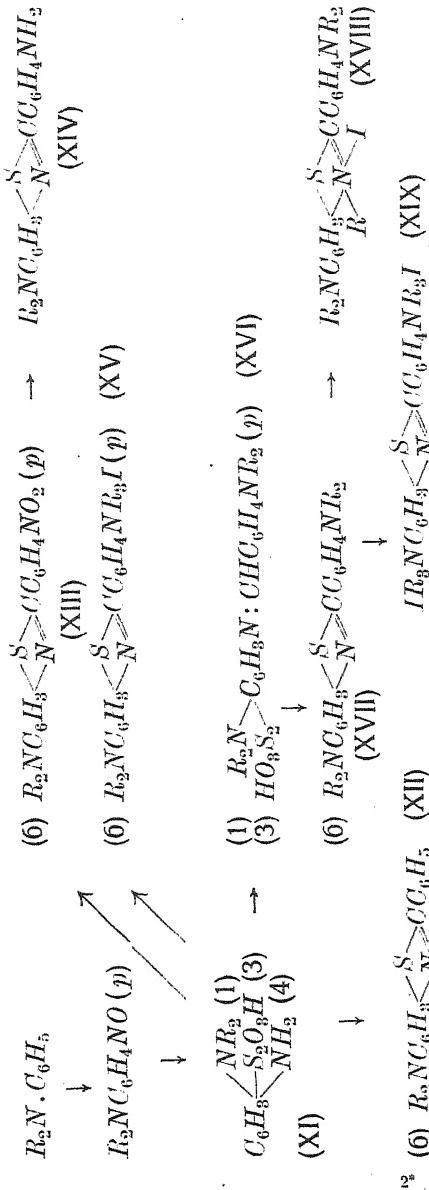
The methiodide from the first of these thiazoles (IX) crystallized from water in pale-yellow platelets, while its isomer from the second

one (XII) separated from the same solvent in nearly colorless micaceous scales. The third thiazole (XVII) yielded an orange-red monomethiodide and a pale yellow dimethiodide. No pure products could be obtained by the action of methyl iodide upon the benzobisthiazole (XXXIII).

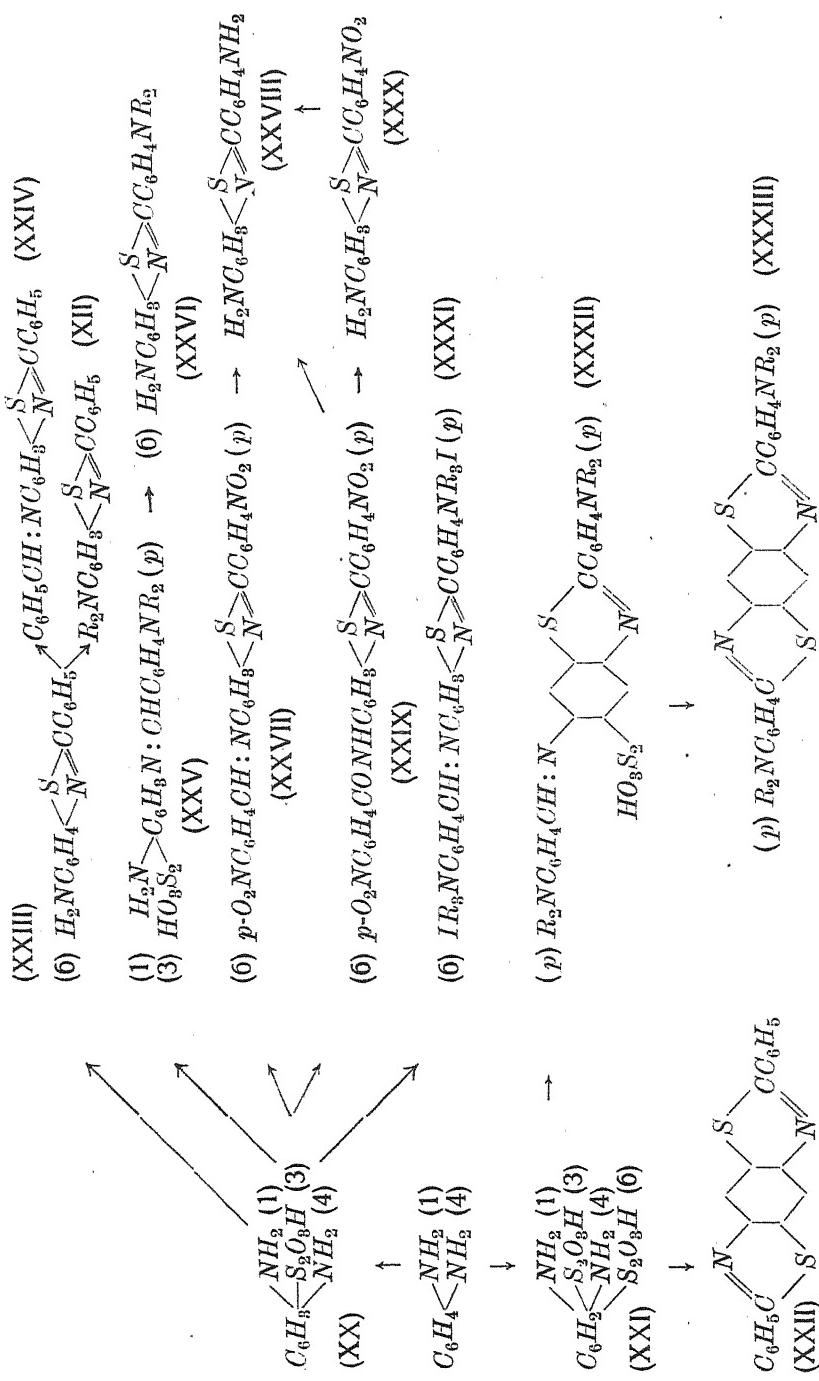
*Flow Sheet A.*



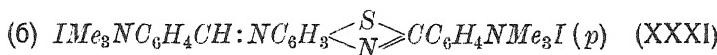
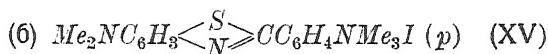
*Flow Sheet B.*



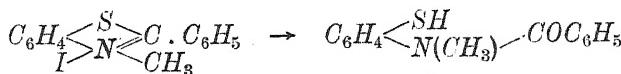
Flow Sheet C.



The third and final assault upon the problem of the constitution of these methiodides consisted in the direct synthesis of iodo-trimethylaminophenyl-benzothiazoles by condensing *p*-iodotrimethylaminobenzaldehyde with either the zinc *o*-aminophenyl mercaptide or with the *p*-phenylenediamine thiosulfuric acids. Unless, as seems very unlikely, the methyl iodide shifts its location in the course of the reaction, such a condensation must result in a quaternary salt carrying its — *NMe<sub>3</sub>I* group in the *para* — position on the 2-phenyl nucleus. This gave us therefore a proof of the structure of some of the methiodides under investigation. The following were prepared by this method:



The first of these (VIII) crystallized from water in nearly colorless micaceous scales and was not identical with the methiodide (X) produced by the action of methyl iodide upon the 2-(*p*-dimethylaminophenyl)-benzothiazole (IX). Hence, the formula assigned to Thioflavine by Cain and Thorpe<sup>4)</sup> (IV) is probably incorrect. Nor did the analysis of the purified dyes show the presence of the additional molecule of halogen acid which appears in the Schultz<sup>3)</sup> (III) formula. Further, when Mills, Clark and Aeschlimann<sup>9)</sup> subjected benzothiazole methiodide to the action of strong sodium hydroxide solution they obtained the *o*-methylaminophenyl disulfide. Later, Clark<sup>10)</sup> carried out a similar reaction with the 2-phenyl derivatives and isolated the *o*-methylbenzoylaminophenyl mercaptan compounds:



These results furnish no support to the formula proposed by Möhlau and Bucherer<sup>5)</sup> (V).

The weight of the evidence, therefore, is that the structure of Thioflavine *T* (Colour Index No. 815) is as originally formulated by Green<sup>1)</sup> (II).

Dye tests were carried out with the various methiodides prepared and led to some interesting results. A carefully purified sample of commercial Thioflavine *T*<sup>\*)</sup> was used as a standard for reference, although this trade product was a methochloride and not a methiodide. All dyeings were made on silk and the procedure was the same in all cases. The dyeings obtained resembled, but did not appear to be inferior to, those produced by Thioflavine *T* and, like them, were not very stable to light or to washing.

2-(*p*-Iodotrimethylaminophenyl)-benzothiazole. (VIII) possessed no tinctorial power at all and its aqueous solution was colorless. On the other hand, the isomer, (X) with the *MeI* upon the nuclear *N*, prepared by the action of methyl iodide upon 2-(*p*-dimethylaminophenyl)-benzothiazole (IX) gave a yellow solution in water which dyed silk a deeper richer yellowish green than Thioflavine *T*. Although the Thioflavine contained a methyl group more than the new dye, this was more than offset by the fact that the latter carried an iodine as against the chlorine of the former.

The methiodide of 6-dimethylamino-2-phenyl-benzothiazole (XXXV) gave a colorless aqueous solution without tinctorial power. This compound therefore was probably the 6-iodotrimethylamino-2-phenyl-benzothiazole.

The aqueous solution of the 6-dimethylamino-2-(*p*-iodotrimethylaminophenyl)-benzothiazole (XV) was a very pale yellow with a decided greenish fluorescence and the color it produced on silk was a pale yellowish green.

The monomethiodide of 6-dimethylamino-2-(*p*-dimethylaminophenyl)-benzothiazole (XVIII) dissolved in water to an orange solution which dyed silk a superb vivid deep golden yellow, much darker and tinctorially more powerful than the standard, but with the greenish undertone less pronounced. Its *MeI* is, therefore, probably attached to the nuclear *N*.

The dimethiodide, however, gave a colorless aqueous solution which was without tinctorial power. These facts indicate that the compound is probably a di-iodotrimethylamino derivative (XIX) and carries no *RI* on its nuclear *N*.

Finally, the 6-(*p*-iodotrimethylaminobenzalamino)-2-(*p*-iodotrimethylaminophenyl)-benzothiazole (XXXI) dissolved in water to a greenish fluorescent solution which dyed silk a very pale green. It is worth

---

<sup>\*)</sup> Supplied through the courtesy of E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., to whom we wish to express our appreciation of their cooperation.

noting that, in both the aqueous solution and the dyeings, there was but little difference between (XV) and (XXXI), the former being somewhat yellower.

Table A shows these relationships more graphically.

Table A.

			Color of solution	Shade on silk
(VIII)	$C_6H_4 < \begin{matrix} S \\ N \end{matrix} \geqslant CC_6H_4NR_3I(p)$		none	none
(X)	$C_6H_4 < \begin{matrix} S \\ R \end{matrix} \geqslant \begin{matrix} N \\ I \end{matrix} \geqslant CC_6H_4NR_2(p)$		yellow	greenish yellow
(XXXV) (6)	$IR_3NC_6H_3 < \begin{matrix} S \\ N \end{matrix} \geqslant CC_6H_5$		none	none
(XV) (6)	$R_2NC_6H_3 < \begin{matrix} S \\ N \end{matrix} \geqslant CC_6H_4NR_3I(p)$	very pale yellow green	pale yellow green	
(XVIII) (6)	$R_2NC_6H_3 > \begin{matrix} S \\ R \end{matrix} \geqslant \begin{matrix} N \\ I \end{matrix} \geqslant CC_6H_4NR_2(p)$		orange	deep yellow
(XIX) (6)	$IR_3NC_6H_3 < \begin{matrix} S \\ N \end{matrix} \geqslant CC_6H_4NR_3I(p)$		none	none
(XXXI) (6)	$p\text{-}IR_3NC_6H_4CH:$ $:NC_6H_3 < \begin{matrix} S \\ N \end{matrix} \geqslant CC_6H_4NR_3I(p)$		pale green fluorescence	pale green

It will be recalled that in the triaminotriphenylmethane dyes conversion of an  $NMe_2$  to an  $NR_3I$  group tends to eliminate the tinctorial effect of this  $NMe_2$ , with the result that a dye results more nearly like the diaminotriphenylmethane derivative. Thus, when one of the three  $NMe_2$  groups of Crystal Violet is changed to an  $NMe_3I$ , the result is a green dye (Iodine Green) comparable with Malachite Green. So, in the case of the benzothiazole derivatives described above, any tinctorial value of an  $NR_2$  group seems to be reduced or destroyed by its transition to an  $NR_3I$ .

In connection with the synthesis of the various benzothiazoles and intermediate products, some observations were made which can be emphasized here.

Several new anils, of the type shown by Bogert and Updike<sup>11</sup> to be intermediate products in the benzothiazole condensations from thiosulfuric acids, were isolated and it was discovered that such anils could be readily closed up to the thiazoles by heating with aniline

It seems likely in these condensations that the aniline first forms a salt with the thiosulfuric acid, which salt, at higher temperatures, splits out aniline sulfite (or sulfate) with formation of the benzothiazole. In support of this hypothesis, it may be pointed out that when these anils were boiled with aniline a colorless solid, insoluble in the hot aniline, always separated and had to be filtered out.

It was of interest to find that when *p*-phenylenediamine thiosulfuric acid reacted with *p*-dimethylamino benzaldehyde, the aldehyde condensed only with the amino adjacent to the thiosulfuric acid group and without the formation of any thiazole (XXV); but, when *p*-nitro was used in place of the *p*-dimethylamino benzaldehyde, condensation occurred on both amino groups, followed by cyclization to the thiazole (XXVII). From the *p*-phenylenediamine di-thiosulfuric acid (XXI), a derivative was isolated which was both anil and thiazole, and which could be further cyclized to a benzobisthiazole:



Contrary to the experience of Heller, Quast and Blanc<sup>12</sup>, we have found it possible to prepare benzothiazoles by the action of acid chlorides upon *o*-amino thiosulfuric acids.

The synthesis of 6-amino-2-phenyl-benzothiazole (XXIII) from *p*-phenylenediamine thiosulfuric acid (XX), was additional proof of the correctness of the deduction of Bogert and Abrahamson<sup>13</sup>) that the derivative obtained by direct nitration of 2-phenylbenzothiazole was the 6-nitro compound, since its reduction product was identical with the above 6-amino derivative.

### Experimental.

*Zinc o-aminophenyl Mercaptide*,  $(H_2NC_6H_4S)_2Zn$ , *o-Aminophenyl Disulfide*,  $(H_2NC_6H_4S)_2$ , *2-(p-Nitrophenyl)-benzothiazole* (VI) and *2-(p-Aminophenyl)-benzothiazole* (VII), were all prepared as described by Bogert and Snell,<sup>14</sup>) and with similar results.

*Methylation of 2-(p-aminophenyl)-benzothiazole*. — The thiazole was heated in a sealed tube for 10 hours at 160°—170° with methyl alcohol and concentrated hydrochloric acid, but a pure methylated thiazole could not be isolated from the products of the reaction.

*2-(p-Dimethylaminophenyl)-benzothiazole* (IX). — When a mixture of 5 g of *o*-aminophenyl disulfide with 3 g of *p*-dimethylamino benzaldehyde was heated, a vigorous reaction began at about 150°.

After an hour's heating at 160°—170°, the mass was cooled and crystallized repeatedly from alcohol. Colorless needles were obtained, m. p. 174°—175° (corr.); yield, 70%.

*Anal.* Calcd. for  $C_{15}H_{14}N_2S$ : C, 70.81; H, 5.55; S, 12.61. Found: C, 71.13; H, 5.28; S, 12.70.

*Methylation of 2-(*p*-dimethylaminophenyl)-benzothiazole (X).* — A mixture of 3 g of the thiazole with 5 cc of methyl iodide was heated for 12 hours at 100°—110° in a Parr bomb and the excess of methyl iodide was then evaporated from the reaction mass. The yellow crystalline residue was extracted with hot water and the extract filtered. As the filtrate cooled, the methiodide crystallized; yield, 3.4 g, or 73%. This crude product was purified by repeated crystallization, first from water and then from methyl alcohol. It formed lustrous pale yellow platelets, which melted with decomposition at about 223°—224° (corr.), when introduced into the bath at 215° (corr.).

*Anal.* Calcd. for  $C_{16}H_{17}N_2SI$ : C, 48.46; H, 4.33. Found: C, 48.64; H, 4.29.

The tinctorial properties of this methiodide have been described in the introductory portion of this paper. The dye tests for this compound, as well as for all of the other new dyes examined, were conducted according to the method followed by Bogert and Allen.<sup>6</sup> The pure white silk (1 g) was boiled in a 10% neutral soap solution, rinsed and entered in a warm dye solution prepared from 20 cc of a 0.1% solution (0.02 g) of the dye to be tested, 25 cc of water, 10 cc of a neutral soap solution and 5 cc of a 2% sa't solution. The dye bath was gradually heated to boiling and allowed to simmer for 30 minutes. Dyeings were also carried out in a faintly acid instead of a neutral soap bath.

*p-Iodotrimethylamino-benzaldehyde,  $HOCC_6H_4N(CH_3)_3I$ .* — By heating *p*-dimethylamino benzaldehyde (10 g) with methyl iodide (7 cc) for 6 hours at 90°—100° in a Parr bomb, an excellent yield of *p*-iodotrimethylamino benzaldehyde was secured. After extracting the contents of the bomb with boiling ethyl acetate, to remove initial material, there remained 19 g of a colorless crystalline product. Recrystallized from alcohol, the purified compound (15 g) melted with decomposition at about 151°—152°, as reported by Hodgson and Cooper,<sup>15</sup> or if introduced into a bath at 150° decomposed sharply at 154°—155° (corr.). Hodgson and Cooper carried out the reaction by refluxing a mixture of the aldehyde and methyl iodide, but did not report their yields.

*2-(p-Iodotrimethylaminophenyl)-benzothiazole* (VIII). — To a suspension of zinc *o*-aminophenylmercaptide (1 g) in warm alcohol (50 cc), hydrochloric acid was added until the salt was just dissolved and it was then poured into a warm solution of the *p*-iodotrimethylamino-benzaldehyde (2 g) in alcohol (50 cc). After refluxing for 30 minutes, the mixture was allowed to cool and the thiazole separated in colorless micaceous scales; yield, 1·9 g, or 80%. After repeated crystallization from water, it melted with decomposition at 202°—203° (corr.) when placed in a bath at 195°. As noted, it was not a dye.

Anal. Calcd. for  $C_{16}H_{17}N_2SI$ : C, 48·46; H, 4·33. Found: C, 48·69, H, 4·10.

*2-Amino-5-dimethylaniline-thiosulfuric Acid (Dimethyl-p-phenylene-diamine-thiosulfuric acid)* (XI) was prepared by the method of Wahl,<sup>16</sup> and the purified product agreed in its properties with his.

*2-Phenyl-6-dimethylamino-benzothiazole* (XII) was synthesized from the above thiosulfuric acid as described by Bogert and Updike,<sup>11</sup> except that the condensation with benzaldehyde was carried out in dilute methyl alcohol, instead of in glacial acetic acid solution, and in this way the yield was increased to 50%.

The same compound was obtained from 2-phenyl-6-aminobenzothiazole as described by Bogert and Abrahamson.<sup>18</sup>

*The Methylation of 2-Phenyl-6-dimethylamino-benzothiazole* (XXXV) (3 g) by *MeI* (5 cc), in a Parr bomb for 6 hours at 100°—110°, and purification of the crude product (3·8 g) by frequent crystallization from water, gave nearly colorless elongated micaceous scales, melting with decomposition at 202°—203° (corr.) if placed in the bath at 195°. Its aqueous solution was without tinctorial power.

Anal. Calcd. for  $C_{16}H_{17}N_2SI$ : C, 48·46; H, 4·33. Found: C, 48·38; H, 4·47.

Previous investigators<sup>18</sup>) were unsuccessful in their attempts to produce this quaternary salt by direct methylation of the corresponding 6-amino derivative.

*2-(p-Nitrophenyl)-6-dimethylamino-benzothiazole* (XIII). — To a boiling suspension of 2·5 g of the 2-amino-5-dimethylaniline-thiosulfuric acid (XI) in 100 cc of glacial acetic acid there was added 2 g of *p*-nitrobenzoylchloride. After boiling the mixture for an hour, it was filtered hot and, as the filtrate cooled, red crystals separated and were removed. More of the product was recovered by dilution of the mother-liquor.

The product, after re-crystallization, melted at  $244^{\circ}$ — $245^{\circ}$  (corr.), as recorded by Bogert and Updike,<sup>9</sup> who prepared it in a different way.

This synthesis is at variance with the experience of Heller, Quast and Blanc,<sup>12</sup> who stated that thiazoles could not be produced by the action of acid chlorides upon *o*-amino-thiosulfuric acids.

*2-(p-Aminophenyl)-6-dimethylamino-benzothiazole* (XIV) was obtained by reduction of the immediately preceding nitro derivative, as described by Bogert and Updike,<sup>11</sup> whose results were corroborated.

Attempts to methylate this by heating it under pressure with methyl alcohol and hydrochloric acid proved unsatisfactory, for no pure product was isolated.

*2-(p-Dimethylaminophenyl)-6-dimethylamino-benzothiazole* (XVII). — Bogert and Updike<sup>11</sup> have already reported on the preparation of this thiazole from the thiosulfuric acid (XI) and *p*-dimethylamino-benzaldehyde. They conducted the reaction in an acetic acid solution and obtained a mixture of the intermediate anil (XVI) and the thiazole (XVII). The anil was converted into the thiazole by prolonged boiling in glacial acetic acid solution. We found that when the initial condensation was carried out in a dilute (50%) alcoholic solution, the anil was precipitated in small lustrous red needles (yield, 78%), identical with the product described by Bogert and Updike. No thiazole was isolated.

In place of the method of cyclization employed by Bogert and Updike, the following process gave much better yields and required less time:

A mixture of 12 g of the anil (XVI) with 20 cc of aniline was boiled for an hour and then filtered hot. The white insoluble precipitate thus removed was not identified, but was perhaps an aniline salt. The hot aniline filtrate was concentrated until crystals began to separate and was then permitted to cool slowly. This crude product formed yellow crystals; yield, 7 g, or 81%. After repeated crystallization from acetic acid, it melted at  $230^{\circ}$ — $231^{\circ}$  (corr.), which is the m.p. reported by Bogert and Updike.

#### Methylation of *2-(p*-Dimethylaminophenyl)-6-Dimethylaminobenzothiazole.

*Monomethiodide* (XVIII). — A mixture of 3 g of the thiazole (XVII) with 5 g of methyl iodide was heated in a Parr bomb for 12 hours at  $100^{\circ}$ — $110^{\circ}$ , and the reaction product was extracted with

hot water. The yellow crystalline solid (2 g) which separated as this extract cooled, after repeated re-crystallization melted at 224°—225° (corr.) with decomposition when entered in the bath at 220°.

*Anal.* Calcd. for  $C_{18}H_{22}N_3SI$ : C, 49·19; H, 5·05. Found: C, 49·26; H, 4·78.

The compound was very easily soluble in methyl alcohol and crystallized from such a solution in fine orange-red needles. In water, it was only moderately soluble to an orange solution, which dyed silk a rich golden yellow.

*Dimethiodide* (XIX). — When the mother-liquor from the above monomethiodide was evaporated nearly to dryness, 2 g of only slightly colored solid was obtained, which was very freely soluble in water and only moderately soluble in alcohol. After several crystallizations from alcohol, it formed pale yellow crystals, which melted with decomposition at 203°—204° (corr.) when introduced into the bath at 195°.

*Anal.* Calcd. for  $C_{19}H_{25}N_3SI_2$ : C, 39·23; H, 4·34. Found: C, 39·43; H, 4·56.

Its aqueous solution was practically colorless, except for a slight greenish fluorescence, which is characteristic also of the solutions of 2-amino- and of 2-dimethylamino-phenyl benzothiazoles, and was without thictorial properties.

*2-(p-Iidotrimethylaminophenyl)-6-dimethylamino-benzothiazole* (XV). — A solution of 1 g of the thiosulfuric acid (XI) in 100 cc of water was mixed with a solution of 1·2 g of *p*-iodotrimethylamino-benzaldehyde in 50 cc of alcohol and the mixture was refluxed for an hour. As the solution cooled, 1·1 g of crude product precipitated. This was collected and, after several re-crystallizations from water, melted with decomposition at 210°—211° (corr.). It was moderately soluble in methyl alcohol from which it crystallized in pale brown curving blades.

*Anal.* Calcd. for  $C_{18}H_{22}N_3SI$ : C, 49·19; H, 5·05. Found: C, 49·40; H, 5·11.

Its aqueous solution was a very pale yellow with a greenish fluorescence and it dyed a pale yellowish green.

*p-Phenylenediamine Thiosulfuric Acid* (XX) was prepared by the method of Bernthsen,<sup>17)</sup> with a few minor modifications, and the yield of crude crystals (60%) agreed with his. When carefully purified by re-crystallizations from water, it was obtained in colorless transparent crystals which oxidized in the air to a pale blue. These

crystals melted with decomposition at  $204^{\circ}$ — $206^{\circ}$  (corr.), and contained one molecule of water of crystallization which was driven off by heating for an hour at  $110^{\circ}$ , none of which facts appear in the literature.

*Anal.* Calcd. for  $C_6H_8O_3N_2S_2 \cdot H_2O$ : S, 26.94; found, 27.11.

*2-Phenyl-6-amino-benzothiazole* (XXIII) has been described by Bogert and Abrahamsen,<sup>18)</sup> who prepared it by direct nitration and reduction from 2-phenyl-benzothiazole. We have repeated and verified their work, and have prepared the same compound also as follows:

To a solution of 10 g of the thiosulfuric acid (XX) in 50 cc of water, there was added 50 cc of alcohol. The solution was heated to boiling and a mixture of 50 cc of alcohol and 10 cc of benzaldehyde was added. After boiling the mixture for several hours, it was cooled and filtered. The precipitate thus collected was extracted with amyl alcohol until there remained only a colorless insoluble powder. This powder was dissolved in boiling hydrochloric acid and the solution poured into excess of ammonium hydroxyde solution. The crude amine, recovered from this precipitate by extraction with alcohol, amounted to 2 g, or about 22%. By recrystallizations from alcohol and finally from ethyl acetate, it melted sharply at  $206^{\circ}$ — $207^{\circ}$  (corr.) and was identical with a sample of 2-phenyl-6-amino-benzothiazole prepared by the method of Bogert and Abrahamsen,<sup>18)</sup> as proven by a mixed melting point determination.

*By-Product.* — That portion of the original reaction product which was extracted by the amyl alcohol, was re-crystallized from the same solvent and then melted at  $166^{\circ}$ — $167^{\circ}$ ; yield, 5 g. After several crystallizations from ethyl acetate it appeared in yellow crystals which melted sharply at  $168^{\circ}$ — $169^{\circ}$  (corr.), and were unaltered by prolonged boiling in 40% sulfuric acid. The compound has not been identified.

It was thought at first that it might be the 6-benzalamino derivative of the thiazole, but Bogert and Abrahamsen<sup>18)</sup> have described that compound as melting at  $151^{\circ}$  and as being hydrolyzed readily by warm even dilute acids. A repetition of their experiments confirmed their accuracy.

*Anal.* Calcd. for  $C_{20}H_{14}N_2S$  (2-phenyl-6-benzalamino-benzothiazole): C, 76.43; H, 4.46; S, 10.19. Found: C, 76.04; H, 5.10; S, 10.21. M. W. about 310; calculated for  $C_{20}H_{14}N_2S$ , 314.

It was insoluble in 30% sodium hydroxide solution and hence could not have contained either a free  $-S_2O_3H$  or  $-SH$  group.

When fused with sulfur, it gave a 35% yield of 2,2'-diphenylbenzobisthiazole (XXII), m. p. 238°—239° (corr.) which m. p. remained unchanged when mixed with an authentic sample of this benzobisthiazole prepared from the di-thiosulfuric acid (XXI) and benzaldehyde.

*The Methylation of 2-Phenyl-6-amino-benzothiazole (XXIII)* was carried out with methyl alcohol and hydrochloric acid, as described by Bogert and Abrahamson,<sup>18)</sup> and yielded the 6-dimethylamino-2-phenyl-benzothiazole, as reported by them, but no quaternary salt. The preparation of such a salt (XXXV) has been recorded in the earlier part of the present paper.

*2-(p-Nitrophenyl)-6-(p-nitrobenzoylamino)-benzothiazole (XXIX).* — To a suspension of 5 g of pulverized thiosulfuric acid (XX) in 100 cc of acetone, there was added 7.5 g of *p*-nitrobenzoyl chloride. The mixture was shaken at frequent intervals during 8 hours and was then allowed to stand at room temperature for 10 hours more. The precipitate had changed then from the pale greenish gray of the thiosulfuric acid to a yellow. This yellow powder crystallized from nitrobenzene in fine orange needles, and was then re-crystallized repeatedly from xylene, in which latter solvent it dissolved but sparingly. The purified product was unchanged at 300°; yield, 0.5 g.

*Anal.* Calcd. for  $C_{20}H_{12}O_5N_4S$ : C, 57.12; H, 2.88; S, 7.63. Found: C, 57.52; H, 3.10; S, 7.06.

*2-(p-Nitrophenyl)-6-amino-benzothiazole (XXX).* — The above *p*-nitrobenzoyl derivative (XXIX) (2 g) was refluxed with 40% sulfuric acid until it dissolved. The solution was diluted, neutralized with 30% sodium hydroxide solution, the resulting precipitate collected, crystallized a number of times from alcohol and finally from ethyl acetate, from which latter it separated in beautiful deep red crystals, m. p. 266°—270°; yield of pure product, 0.7 g.

*Anal.* Calcd. for  $C_{18}H_9O_2N_3S$ : C, 57.53; H, 3.35. Found: C, 57.57; H, 3.37.

*2-(p-Aminophenyl)-6-amino-benzothiazole (XXVIII).* — A mixture of 4 g of the crude *p*-nitrobenzoyl derivative (XXIX) of the *p*-nitrophenyl-6-amino compound, 200 cc of water, 20 cc of concentrated hydrochloric acid and 10 g of tin, was refluxed until the nitro compound was dissolved completely. The solution was filtered into an excess of sodium hydroxide solution (30%) and boiled for 30 minutes. The precipitated free amine was filtered out and crystallized

from alcohol; yield, 0·6 g, or about 50%. After repeated crystallization, the m. p. was 258°—259° (corr.).

*Anal.* Calcd. for  $C_{13}H_{11}N_3S$ : C, 64·68; H, 4·59; S, 13·29. Found: C, 65·14; H, 4·70; S, 13·25.

This recalls the formation of 2-(*p*-aminophenyl)-5-methylbenzoxazole by the reduction of *p*-nitrobenzoyl-*m*-nitro-*p*-cresol.<sup>18)</sup>

The same product was obtained by reduction of 2-(*p*-nitrophenyl)-6-amino-benzothiazole (XXX), or of 2-(*p*-nitrophenyl)-6-(*p*-nitrobenzal-amino)-benzothiazole (XXVII), in a similar manner, as shown by mixed melting point determinations.

*4-(p-Dimethylaminobenzalamino)-1-aminobenzene-3-thiosulfuric Acid (2-p-Dimethylaminobenzalamino)-5-amino-benzenethiosulfuric Acid* (XXV). — This anil was prepared by dissolving 10 g of the thiosulfuric acid (XX) in 200 cc of boiling water, adding 50 cc of alcohol and then a solution of 7·5 g of *p*-dimethylamino benzaldehyde in 50 cc of alcohol. A red solution resulted, from which a mass of fine red crystals soon separated. The mixture was warmed for 30 minutes, cooled and filtered; yield of crude product, 14 g, or about 90%. From alcohol, in which it was but slightly soluble, it crystallized in glistening red needles, which softened gradually near 240° and decomposed rapidly at about 270°.

*Anal.* Calcd. for  $C_{15}H_{17}O_3N_3S_2$ : S, 18·25; found, 18·09.

*2-(p-Dimethylaminophenyl)-6-aminobenzothiazole* (XXVI). — The above anil (10 g) was boiled for 30 minutes with aniline (20 cc) and the solution filtered hot. As the filtrate cooled, the thiazole precipitated, and more was recovered by diluting the mother-liquor with 50% alcohol; total yield of crude product, 2 g. After repeated crystallizations, first from alcohol and then from ethyl acetate, it formed nearly colorless needles, m. p. 229°—230° (corr.).

*Anal.* Calcd. for  $C_{15}H_{15}N_3S$ : C, 66·86; H, 5·62. Found: C, 66·75; H, 5·58.

*2-(p-Iodotrimethylaminophenyl)-6-(p-iodotrimethylaminobenzal-amino)-benzothiazole* (XXXI). — A solution of 1 g of the thiosulfuric acid (XX) in 50 cc of boiling water was mixed with one of 1·5 g of *p*-iodotrimethylamino benzaldehyde in 50 cc of boiling alcohol, and the mixture was refluxed for an hour. The pale orange-red solution changed to yellow and as it cooled about 1 g of product precipitated. Another 1 g was recovered by concentrating the filtrate from this precipitate. The colorless crude product was washed with alcohol.

It was then suspended in 100 cc of boiling alcohol and sufficient hot water added just to dissolve it. A pale yellow solution, with a pronounced greenish fluorescence, resulted. As this solution cooled, the thiazole crystallized in nearly colorless needles, which melted with decomposition at 187°—188° (corr.), when placed in the bath first at 180°.

*Anal.* Calcd. for  $C_{26}H_{30}N_4SI_2$ : C, 46.55; H, 4.51. Found: C, 46.20; H, 4.99.

*2-(p-Nitrophenyl)-6-(p-nitrobenzalamino)-benzothiazole* (XXVII). — A solution of 5 g of the thiosulfuric acid (XX) in 100 cc of boiling water was mixed with one of 7.5 g of *p*-nitrobenzaldehyde in 100 cc of boiling alcohol. A red solution resulted, from which red crystals soon separated. After heating the mixture for 30 minutes, it was cooled and the precipitated thiazole filtered out; yield of crude product, 5 g, or about 60%. By repeated crystallization from xylene, fine red needles were obtained, m. p. 240°—246° (corr.). It melted to such a dark viscous liquid that it was difficult to get a sharp melting point.

*Anal.* Calcd. for  $C_{20}H_{12}O_4N_4S$ : C, 59.38; H, 2.99. Found: C, 59.48; H, 3.13.

This compound could not be hydrolyzed either by concentrated hydrochloric acid or by 40% sulfuric acid; but when reduced with tin and hydrochloric acid, yielded the *2-(p-aminophenyl)-6-amino-benzothiazole* (XXVIII), as checked also by mixed melting point tests. This behaviour tallies with that of the analogous toluene derivative recently described by Bogert and Sevag.<sup>19)</sup>

*p-Phenylenediamine-3, 6-di (thiosulfuric acid)* (XXI), its potassium salt, and the *2, 2'-Diphenyl-benzobisthiazole* (XXII), were prepared essentially as described by Green and Perkin.<sup>20)</sup>

Our results agreed with theirs, except that by repeated crystallization of the benzobisthiazole, first from glacial acetic acid and then from ethyl acetate, we obtained it in colorless fine needles, melting at 237°—238° (corr.), whereas the m. p. recorded by them was 233°—235° (corr.).

Attempts to produce the corresponding *2, 2'-di-(p-nitrophenyl)-benzobisthiazole*, by the same method, substituting for benzaldehyde its *p*-nitro derivative, proved futile.

*2-(p-Dimethylaminophenyl)-6-(p-dimethylaminobenzalamino)-benzo-thiazole-5-thiosulfuric Acid* (XXXII). — A solution of 10 g of the potassium salt of the di-thiosulfuric acid (XXI) in 100 cc of boiling

water was acidified with 5 cc of concentrated hydrochloric acid and a solution of 8 g of *p*-dimethylaminobenzaldehyde in 50 cc of boiling alcohol was added. The solution turned red and a fine red precipitate soon settled out. The mixture was refluxed for 30 minutes, cooled, the precipitated anil removed and crystallized from methyl alcohol, in which it was only slightly soluble; yield of crude product, 11 g, or about 90%. The purified product gradually turned brown and softened above 200°, but did not melt.

*Anal.* Calcd. for  $C_{24}H_{24}O_3N_4S_2:S$ ; S, 18.77; found, 18.35.

As a further analytical check upon the nature of this product, the filtrate from the crude anil was boiled with dilute nitric acid and barium chloride was added. The weight of barium sulfate obtained (5.5 g) was equivalent to about 97% of that calculated on the assumption that cyclization had occurred upon one side only of the benzene nucleus, with formation of a mono- and not a bis-thiazole.

*2,2'-Di(p-dimethylaminophenyl)-benzobisthiazole* (XXXIII). Cyclization of the above anil (XXXII) (10 g) was accomplished, as in the other cases reported, by boiling it for an hour with aniline (30 cc.), filtering hot and allowing the filtrate to cool. The crude product (5 g) was very easily soluble in hot aniline, moderately soluble in xylene, and but slightly in amyl alcohol or ethyl acetate. When purified, it formed yellow crystals which melted at 297° (corr.).

*Anal.* Calcd. for  $C_{24}H_{22}N_4S_2:C$ , 66.93; H, 5.15. Found: C, 67.0; H, 5.10.

This same cyclization could not be effected by boiling the anil with either glacial acetic acid or with nitrobenzene.

Efforts to methylate this bisthiazole with methyl iodide, or to condense the *p*-iodotrimethylamino benzaldehyde with the di-thiosulfuric acid (XXI), all failed.

*Received July 25th, 1931.*

*The Chemical Laboratories,  
Columbia University,  
New York.*

### Summary.

1. A study has been made of benzothiazole derivatives of Thioflavine type, the results of which support the original assumption of Green concerning the constitution of that dye.

2. A contribution has been made to our knowledge regarding the connection between structure and tinctorial properties in this group of dyes.

3. A considerable number of new compounds have been synthesized and their properties recorded.

4. Several compounds previously known have been prepared by improved or new methods.

5. Intermediate anils have been isolated in the condensation of *o*-amino phenylmercaptans, or *o*-amino thiosulfuric acids, with aldehydes, and a simple and rapid way of cyclizing these anils to benzothiazoles has been discovered.

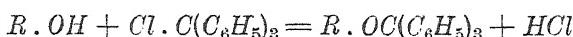
### Literature.

- <sup>1)</sup> *a)* Green: *J. Chem. Soc.*, 55, 227 (1889); *b)* Green, *Ber.*, 22, 969 (1889).
  - <sup>2)</sup> Rosenhek: *U. S. Pats.* 412, 978 and 412, 979 (1889).
  - <sup>3)</sup> Schultz: *Farbstoff Tabellen*, edition of 1923, No. 618.
  - <sup>4)</sup> Cain and Thorpe: *The Synthetic Dyestuffs and Intermediate Products*, 1923.
  - <sup>5)</sup> Möhlau and Bucherer: *Farbenchemisches Praktikum*, p. 271 (1920).
  - <sup>6)</sup> Bogert and Allen: *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1315 (1926).
  - <sup>7)</sup> Aktienges. f. Anilinfab., Berlin, *Ger. Pat. Applic.* A 3879, May 10, 1894; Winther: II, 913.
  - <sup>8)</sup> Cassella and Co., *Ger. pat.* 51,738 (Mar. 12, 1890); Friedlaender: 2, 299.
  - <sup>9)</sup> Mills, Clark and Aeschlimann: *J. Chem. Soc.*, 123, 2353 (1923).
  - <sup>10)</sup> Clark: *J. Chem. Soc.*, 127, 973 (1925).
  - <sup>11)</sup> Bogert and Updike: *J. Am. Chem. Soc.* 49, 1373 (1927).
  - <sup>12)</sup> Heller, Quast and Blanc: *J. prakt. Chem.* [2], 108, 257 (1924).
  - <sup>13)</sup> Bogert and Abrahamson: *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 826 (1922).
  - <sup>14)</sup> Bogert and Snell: *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 1308 (1924).
  - <sup>15)</sup> Hodgson and Cooper: *J. Chem. Soc.*, 1929, 233.
  - <sup>16)</sup> Wahl: *Compt. rend.*, 133, 1216 (1901).
  - <sup>17)</sup> Bernthsen: *Ann.*, 251, 1 (1889).
  - <sup>18)</sup> Lellmann and Ebel: *Ber.*, 28, 1128 (1895).
  - <sup>19)</sup> Bogert and Sevag: *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 660 (1931).
  - <sup>20)</sup> Green and Perkin: *J. Chem. Soc.*, 83, 1201 (1903).
-

## ÉTUDES DANS LA SÉRIE DES SUCRES-ALCOOLS\*)

par F. VALENTIN.

En solution dans la pyridine anhydre, à la température ordinaire, le triphénylchlorométhane réagit avec l'oxhydryle alcoolique suivant le schéma



en donnant l'éther triphénylméthylique (tritylique) de l'alcool correspondant.<sup>1)</sup> B. Helferich, P. El. Speidel et W. Toeldte purent préparer de cette manière les éthers trityliques de maints alcools de la série grasse.<sup>2)</sup> On peut s'attendre à ce que le triphénylchlorométhane (chlorure de trityle) rende, grâce à la réaction ci-dessus, d'excellents services dans la série des sucres, d'autant plus que le groupement trityle —  $C(C_6H_5)_3$ , à la différence des groupes méthyle liés aux oxhydryles alcooliques de la molécule sucrée, se laisse détacher avec beaucoup de facilité, ou, au besoin, remplacer en une seule opération par le chlore, le brome ou l'iode. Grâce à cela, un vaste champ s'ouvre à la synthèse de divers polyglucoses.

L'introduction de la tritylation dans l'étude des glucoses réducteurs n'a pas tardé à mettre en évidence que, malgré la multiplicité des oxhydryles éthérifiables dans leur molécule, il ne se forme jamais que l'éther mono-tritylique du sucre mis en réaction.

C'est ce qui fit émettre à B. Helferich et J. Becker<sup>3)</sup> l'hypothèse qu'en milieu pyridinique *le chlorure de trityle n'est capable d'éthérifier qu'un seul groupe oxhydryle de la chaîne hexosique, à savoir celui qui se trouve au carbone 6, en d'autres termes, l'oxhydryle de la fonction alcool primaire*. Dans la série des méthylpentoses, où un tel oxhydryle fait défaut, aucune expérience n'a été faite à ce sujet.

Plus tard, la validité de la dite règle fut corroborée par Helferich d'une façon indirecte, à savoir par la synthèse de certains diglucoses [primvérose,<sup>4)</sup> gentiobiose<sup>5)</sup>] ainsi que par plusieurs autres réactions

\*) Mémoire présenté à la Česká Akademie věd a umění (Académie Tchèque des Sciences et des Arts) le 16 octobre 1931.

dans lesquelles la liaison ou, éventuellement, une autre transformation, s'effectuaient régulièrement au carbone 6 de la chaîne sucrée, ainsi qu'on peut le voir par exemple dans l'étude de cet auteur sur les glucosènes.<sup>6)</sup>

*Dans le présent travail, j'ai entrepris d'établir si le chlorure de trityle conserve encore sa propriété sélective lors de la formation des éthers dérivés des sucres purement alcools.*

Voici comment je raisonnai: Si la règle de Helferich présente une validité générale, les méthylpentites ainsi que leurs homologues (obtenus par la synthèse cyanhydrique), comme par exemple la rhamnohexite, n'offrant dans leur molécule qu'un seul oxhydryle alcool primaire, ne donneront que des éthers *mono*-trityliques. Par contre, le glycol, la glycérine, les érythrites, les pentites, les hexites et les heptites rendront possible la formation d'éthers *di*-trityliques, parce qu'elles renferment deux fonctions alcool primaire. La pentaérythrone, enfin, munie de quatre oxhydryles alcool primaire, doit fournir un éther *tétra*-tritylique.

Pour vérifier cette supposition j'ai préparé les éthers trityliques des polyalcools suivants: *rhamnite*, *fucite*, *épirhamnite*, *rhamnohexite*, *glycol*, *mésoérythrone*, *l-arabite*, *xylite*, *adonite*, *mannite*, *sorbite*, *glucoheptite*, *pentaérythrone*. L'étude de tous ces dérivés montra que la règle de Helferich concernant l'action sélective du chlorure de trityle sur les oxhydryles des sucres réducteurs est également valable pour la formation des éthers trityliques des sucres purement alcools, c'est-à-dire non réducteurs.

En d'autres termes, il entre dans la molécule d'un sucre-alcool autant de résidus trityliques qu'il y a de fonctions alcool primaire. Les oxhydryles des fonctions alcool secondaire restent donc intacts dans toutes ces réactions.

La préparation des éthers trityliques des sucres-alcools est aisée: Le sucre est dissous dans le volume juste suffisant de pyridine sèche, puis additionné de la quantité exactement équivalente de chlorure de trityle, et le mélange est abandonné, à la température ordinaire, pendant 1 à 3 jours. La pyridine employée doit être chimiquement pure et absolument sèche. On l'élimine du mélange réactionnel au moyen d'eau. L'introduction des radicaux trityle s'effectue d'autant plus sûrement et quantitativement que le sucre-alcool mis en œuvre est plus facilement soluble dans la pyridine. La dulcite, pratiquement insoluble dans ce solvant, ne m'a donné, en effet, aucun dérivé tritylique. Le résultat n'était pas meilleur lorsque j'ai remplacé la pyridine par la quinoléine qui pourtant dissout la dulcite plus facilement

que ne le fait la pyridine, surtout à température élevée. La mannite et la sorbite sont assez peu solubles dans la pyridine; conformément à cela, leurs éthers ditrityliques ne se laissent amener que péniblement sous une forme permettant l'analyse. — Dans le mélange réactionnel on voit souvent apparaître des aiguilles macrocristallines bien développées qui cependant ne constituent point le produit attendu mais tout simplement un composé d'addition du tritylcarbinol avec le chlorhydrate de pyridine ( $C_6H_5)_3C(OH) \cdot C_5H_5N \cdot HCl$ .<sup>7</sup>)

Les rendements en éthers trityliques purs sont très satisfaisants, dans certains cas ils vont jusqu'à 90%.

Les éthers mono- et di-trityliques des sucres-alcools forment le plus souvent des corps aisément cristallisables, grâce à quoi ils peuvent servir à l'identification de ces sucres, surtout dans les cas où les autres moyens d'identification classiques, tels que la préparation des acétals benzoïques, laissent à désirer par suite des difficultés que présente la purification du produit, ce qui est par exemple le cas de la xylite. Parmi les éthers trityliques, ce sont notamment ceux dérivés des sucres-alcools optiquement inactifs qui se distinguent par une grande facilité de cristallisation. La dulcite fait exception bien entendu, puisqu'elle ne donne pas, comme il a été dit plus haut, d'éther tritylique.

Les éthers monotritylques sont bien solubles dans les alcools méthyle et éthylique, surtout à chaud, moins solubles dans les autres solvants organiques courants. Par contre, les éthers di-trityliques ne se dissolvent que difficilement dans l'alcool, mais, grâce à leurs deux lourds radicaux aromatiques, ils donnent des solutions hautement concentrées avec le benzène, l'acétone, le chloroforme, l'éther, etc. De même l'acide acétique anhydre dissout facilement les éthers trityliques.

Il convient encore de faire remarquer que les éthers mono- et di-trityliques sont aisément dissous par l'acide sulfurique concentré, sans qu'on puisse observer d'effet thermique particulier. Les solutions obtenues possèdent une couleur jaune intense, et ne subissent pas l'humification à laquelle on pourrait s'attendre en raison de leur composant sucré. Lorsqu'une telle solution est rapidement additionnée d'un grand excès d'eau, elle s'échauffe fortement, perd sa couleur jaune, et sépare, immédiatement et quantitativement, le triphénylmethylcarbinol pur pour l'analyse après lavage préalable. Le tritylcarbinol ordinaire est un peu jaunâtre, tandis que le produit obtenu dans cette hydrolyse est tout-à-fait incolore. Cette hydrolyse, je l'ai mise à profit pour doser rapidement le groupe trityle de mes produits,

et j'ai constaté que si l'on opère la dissolution avec le minimum d'acide sulfurique concentré, les résultats sont d'une exactitude remarquable. Les changements qu'y subit le composant sucré font l'objet d'une étude poursuivie. J'ajoute que l'halochromie jaune du radical triphényleméthyllique apparaît également lors de la dissolution de mes éthers dans d'autres acides minéraux.

En général, vis-à-vis des bases fortes, et surtout des acides minéraux, le radical trityle montre une sensibilité très prononcée: il se détache en effet hydrolytiquement avec beaucoup de facilité.

Étant donné que les éthers trityliques des sucres-alcools sont, même à froid, aisément solubles dans l'aldéhyde benzoïque, j'ai essayé d'en préparer des dérivés benzaliques. Les méthodes courantes de benzalisation, dans lesquelles l'agent de condensation est formé par les acides chlorhydrique ou sulfurique, ne pouvaient évidemment pas être utilisées.

C'est ce qui m'a amené à essayer certains procédés récemment signalés dans la littérature. Toutefois, ni la condensation au moyen de  $P_2O_5$ , ni avec  $ZnCl_2$  ou  $Na_2SO_4$  anhydre (celui-ci même à température élevée et dans un courant d'hydrogène) n'ont abouti à une réaction de la benzaldéhyde avec les éthers trityliques mis en œuvre. Il en ressort que pour qu'un sucre-alcool puisse fournir un acétal benzoïque, ses fonctions alcool primaire ne doivent pas être bloquées, en d'autres termes *la formation de ces acétals à partir des sucres-alcools, n'a lieu qu'à la condition que l'oxhydryle de la fonction alcool primaire soit libre*. La même remarque s'applique aux dérivés acétiniques des dits sucres-alcools.

Je fais remarquer ici que j'ai, en outre, tenté de préparer les acétals benzoïques de la fucite et de la rhodéite libres. E. Votoček et J. Bulíř,<sup>8)</sup> plus tard E. Votoček et J. Červený,<sup>9)</sup> qui avaient obtenu ces sucres-alcools par réduction des méthyles correspondants, ont également essayé de condenser ces méthylpentites avec l'aldéhyde benzoïque au moyen d'acide sulfurique à 50%, toutefois sans succès. J'ai renouvelé l'expérience en me servant de l'agent de condensation reconnu comme le plus efficace dans le cas des benzalisations, à savoir de l'anhydride phosphorique, mais pas même ici je n'ai pu obtenir de résultat positif. Ce fait, joint aux observations signalées dans la littérature par d'autres auteurs, me fait penser que *les sucres-alcools ne renfermant qu'une seule fonction alcool primaire et présentant aux trois carbones asymétriques voisins de cette fonction la configuration*



*ne sont pas capables de réagir avec la benzaldéhyde : leur constitution stéréochimique n'est pas favorable à la benzalisation.* A ce groupe appartiendraient la rhodéite, la fucite, l' $\alpha$ -rhamnoglycérile, [ $\beta$ -rhamnoglycérile] deux altrométhylites et d'autres homologues résultant de la synthèse cyanhydrinique.

Les éthers trityliques obtenus à partir des sucres-alcools optiquement actifs sont actifs eux-aussi; leur pouvoir rotatoire est régulièrement plus élevé que celui du sucre libre, et présente le même signe de rotation que ce dernier. Toutefois, les éthers trityliques de la fucite et de la rhamnoglycérile font exception à la règle, ils tournent en effet à gauche, tandis que les sures libres sont dextrogyres. Ce sont précisément les sucres-alcools qui résistent à la benzalisation.

Le pouvoir rotatoire de mes éthers trityliques a été déterminé en solution benzénique dans tous les cas où c'était possible, dans d'autres, dans l'alcool méthylique, dans quelques cas même dans un mélange de ces deux solvants.

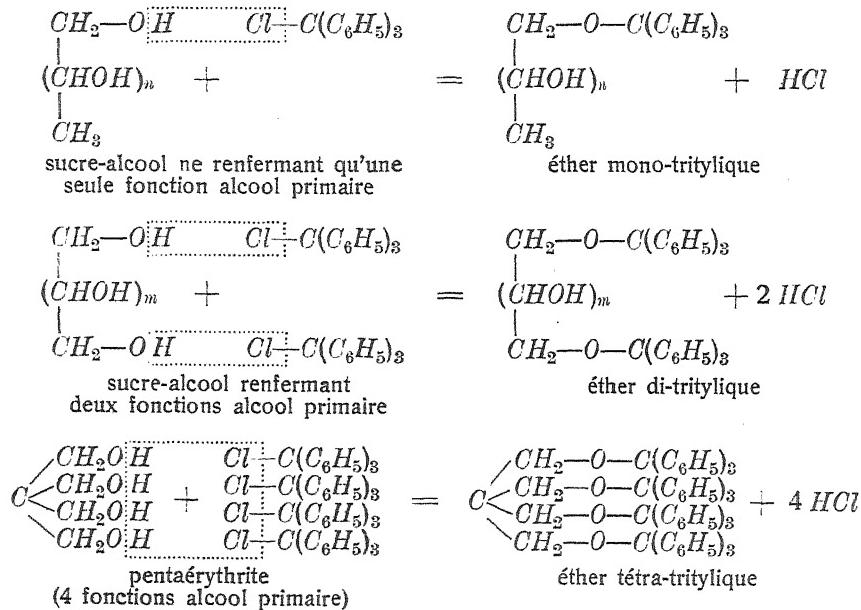
Comme caractère général de mes éthers trityliques on peut signaler que leurs points de fusion — sans exclusion des produits absolument purs — ne sont pas nets, fait qui a également été observé chez beaucoup parmi les dérivés trityliques des sucres réducteurs.

Étant donné que mes éthers trityliques sont assez bien solubles dans les solvants organiques usuels, leurs substances mères, les sucres-alcools, deviennent accessibles à beaucoup de réactions (telles que la méthylation par exemple) ne s'accomplissant que difficilement avec les sures libres. En outre, il sera possible de les transformer en monohalogènehydrines et dihalogènehydrines définies, alors que jusqu'à présent la détermination de l'endroit occupé par l'halogène offrait des difficultés insurmontables.

La préparation d'éthers alcoylés mono et di exactement définis sera également facilitée. On prévoit aussi des voies accessibles pour la réalisation de diverses synthèses en faisant réagir ces halogènehydrines sur les dérivés métalliques d'autres composants organiques, même non sucrés. Dans beaucoup de ces réactions on pourra mettre

à profit les corps acétylés ou benzoylés obtenus après élimination du reste trityle. Des essais dans cette direction sont en cours à notre laboratoire.

Le mécanisme réactionnel de la formation de mes éthers trityliques mono et di se laisse rendre par les simples schémas que voici :



### Partie expérimentale.

#### Éthers monotrityliques des sucres-alcools.

*Trityl-l-rhamnate*  $CH_3 \cdot (CHOH)_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$ .

Préparation: 3 gr de rhamnite l, dissous dans 30 cc. de pyridine sèche, sont additionnés, à la température ordinaire, de 5·1 gr (1 mol.) de chlorure de trityle. Le mélange est abandonné, en vase clos (pour empêcher l'accès de l'humidité atmosphérique) pendant 36 heures, puis versé dans 500 cc. d'eau froide. Le sirop séparé, légèrement jaunâtre, de consistance visqueuse, est broyé avec de l'eau, que l'on renouvelle souvent, jusqu'à ce qu'il se solidifie.

Le produit obtenu (6 gr) est cristallisé dans l'alcool méthylique d'où il se sépare en belles petites aiguilles groupées en agglomérations à bout dentelé. Le corps est bien soluble dans le benzène à chaud, il cristallise dans sa solution benzénique facilement et à l'état très pur. Ainsi purifié, il fond entre 132 et 135°. Pouvoir rotatoire: Une

solution benzénique renfermant 0·5 gr de substance dans 100 cc. montrait, en employant le saccharimètre Frič et un tube de 400 mm, une déviation + 0·23° (moyenne d'un grand nombre de lectures oscillant entre + 0·20 et 0·30°). D'où  $[a]_D = + 3·95^{\circ}$ .

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2684 gr,  $CO_2$  0·7224 gr,  $H_2O$  0·1674 gr.

$C_{25}H_{28}O_5$ : Trouvé C 73·40%, H 6·99%.

Calculé C 73·49%, H 6·91%.

*Tritylfucite*  $CH_3 \cdot (CH \cdot OH)_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$ .

Préparation: A 2 gr de fucite, dissous dans 25 cc. de pyridine sèche, on ajoute, à la température ordinaire, 3·5 gr (1 mol.) de chlorure de trityle, et l'on chauffe doucement jusqu'à complète dissolution. Après 30 heures de repos en vase bouché, le liquide réactionnel est versé dans de l'eau, et le produit obtenu est cristallisé dans un mélange d'alcool méthylique et de benzène. On obtient 2 gr environ de produit pur.

Le corps est quelquefois en grandes, brillantes aiguilles pointues, quelquefois en cristaux lamellaires. Dans le benzène, il subit volontiers une solvatation: au premier instant, en effet, il se dissout en grande quantité pour se prendre aussitôt et entièrement en une masse gélatineuse. Pour éviter cette solvatation, on n'a qu'à ajouter au benzène quelques gouttes d'alcool méthylique.

Le point de fusion de la tritylfucite est entre 138° (suintement) et 142° (fusion complète).

Pouvoir rotatoire: Solution dans  $CH_3OH$ , renfermant dans 50 cc. 2 gr de substance. Polarimètre (saccharimètre) Frič, tube de 400 mm. Déviation trouvée  $\alpha = - 2·35^{\circ}$ , d'où  $[a]_D = - 5·0^{\circ}$ .

Analyse élémentaire:

Substance: 0·3645 gr,  $CO_2$  0·9815 gr,  $H_2O$  0·2172 gr.

$C_{25}H_{28}O_5$ : Trouvé C 73·41%, H 6·67%.

Calculé C 73·49%, H 6·91%.

*Trityl-épirhamnite I*  $CH_3 \cdot (CH \cdot OH)_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$ .

Préparation: 5 gr d'épirhamnite (vitreuse, obtenue par dessiccation dans le vide à 100°), dissous dans le minimum de pyridine sèche, sont mis en réaction avec 8·38 gr (1 mol.) de chlorure de triphényl-méthyle. Le mélange est abandonné, en vase bouché, pendant 3 jours.

On verse ensuite dans de l'eau glacée, et le sirop séparé est broyé avec des doses renouvelées d'eau, sans toutefois obtenir ni cristalli-

sation ni même solidification. L'évaporation lente d'une solution dans l'alcool méthylique n'a pas eu plus de succès. Les essais de cristallisation faits avec le benzène, l'acétone, l'éther, le phénétol, ont également été infructueux. Voici, enfin, le procédé qui donne des résultats plus satisfaisants: Le produit brut est dissous dans le minimum de benzène à chaud, puis additionné de ligroïne chaude jusqu'à apparition d'un trouble. Le refroidissement le sépare à l'état gélatineux encore, il est vrai, mais présentant sous le microscope déjà une structure filamenteuse, ce qui montre que les cristaux de trityl-épirhamnite ont un habitus capillaire ressemblant à celui de la dibenzalxylite solvatée par l'alcool éthylique.

Le «gel» a été soumis ensuite, sur un filtre sec, à un essorage énergique, lors duquel la presque totalité du benzène de solvatation s'est volatilisée. Sur le filtre restait une poudre blanche comme la neige, abandonnant les restes du solvant par un séjour, à température modérée, dans le vide.

Le produit microcristallin ainsi préparé présente la composition attendue d'une méthylpentite tritylée. Il fond entre 68 et 72°.

Pouvoir rotatoire: 50 cc. de solution benzénique renfermaient 6.95 gr de substance. Tube 400 mm, saccharimètre Frič, déviation trouvée  $\alpha = -6.85^\circ$ , d'où  $[\alpha]_D = -4.2^\circ$ .

Analyse élémentaire:

Substance: 0.2274 gr,  $C O_2$  0.6120 gr,  $H_2O$  0.1410 gr.

$C_{25}H_{28}O_5$ : Trouvé C 73.39%, H 6.93%.

Calculé C 73.49%, H 6.91%.

*Trityl- $\alpha$ -rhamnophexite I*  $CH_3 \cdot (CH \cdot OH)_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$ .

Préparation: Le sucre-alcool en question ne se dissout que peu dans la pyridine, et il a fallu 25 cc. de ce solvant pour mettre en solution 1.65 gr de rhamnophexite. A la solution chaude on a ajouté 2.3 gr de chlorure de trityle. Après 2 jours de repos à la température du laboratoire, le mélange a été versé dans 1 litre et demi d'eau glacée. En y broyant le sirop séparé on finit par lui faire prendre une forme filtrable. Le produit étant assez soluble dans l'eau pyridinée, un excès considérable d'eau est nécessaire pour obtenir une précipitation complète. Le rendement est plus faible que pour les éthers trityliques des autres sucres-alcools: je n'ai obtenu qu'un gramme de corps pur. Pour y arriver, j'ai recristallisé le produit brut dans un mélange d'alcool méthylique et de benzène.

La trityl- $\alpha$ -rhamnophexite I est relativement peu soluble dans les alcools méthylique et éthylique à froid, un peu plus à chaud. Dans

le benzène à froid il entre aisément en solution opalisante, colloïdale, qui se prend intégralement en une gelée volumineuse lorsqu'on la chauffe. Cette solvatation se laisse empêcher ou même détruire par addition d'un peu d'alcool méthylique.

Les cristaux du corps pur, obtenus par cristallisation dans le benzène-alcool, sont d'habitus prismatique, ils fondent entre 122 et 125°. Lorsque le corps est cristallisé dans l'alcool méthylique, il se sépare en tablettes renfermant 1 mol. de  $CH_3OH$  et fondant entre 103—104°.

Pouvoir rotatoire: 50 cc. renfermant en solution dans un mélange d'alcool méthylique et de benzène (3 volumes du premier pour 1 du second) 1·06 gr de substance, ont été examinés, dans un tube de 400 mm à l'aide du saccharimètre Frič. Déviation  $\alpha = -0\cdot5^0$ , d'où l'on calcule  $[\alpha]_D = -2\cdot0^0$ .

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2104 gr,  $CO_2$  0·5496 gr,  $H_2O$  0·1324 gr.

$C_{26}H_{30}O_6$ : Trouvé C 71·24%, H 7·04%.

Calculé C 71·20%, H 6·90%.

Je fais remarquer ici que l' $\alpha$ -rhamnosehexite fond entre 180 et 183° (non corr.), non pas, comme l'indiquèrent E. Fischer et Piloty (Ber. 23, 3106), entre 170 et 173°. Une faute d'impression paraît être exclue vu que ces auteurs corrigèrent plus tard (Ber. 23, 3827) la valeur du pouvoir rotatoire du sucre qu'ils avaient trouvée trop faible, mais ne firent aucune mention du point de fusion.

### Éthers di-trityliques des sucres-alcools.

*Ditrityl-mésoérythrite* ( $C_6H_5)_8C.O.CH_2.(CH.OH)_2.CH_2.O.C(C_6H_5)_8$ .

Préparation: 9 gr de chlorure de trityle ont été introduits, à la température du laboratoire, dans une solution pyridinique sèche de 2 gr de mésoérythrite, le mélange a été abandonné pendant la nuit. Le lendemain, tout était pris en une masse cristalline, tellement épaisse qu'il n'a pas été possible d'écartier les eaux mères pyridiniques par essorage. Pour y arriver, la masse a été broyée sur une assiette poreuse. Le produit brut ainsi obtenu a été purifié par des cristallisations réitérées dans un mélange de 3 volumes d'alcool éthylique et 1 vol. de benzène. Le rendement est presque quantitatif.

L'éther ditritylique de la mésoérythrite est un beau corps cristallisé en aiguilles; il fond entre 182—184°.

Dosage des groupes trityle: 0·3050 gr de produit pur ont été dissous dans 3 cc. d'acide sulfurique concentré. La solution obtenue, limpide, de couleur jaune, a été additionnée rapidement de 50 cc. environ d'eau. Au bout d'une demi-heure, le triphénylméthylcarbinol séparé a été recueilli, sur papier, dans un creuset, lavé à l'eau, et desséché à 110° jusqu'à poids constant. Trouvé: 258 mgr de carbinol, rendement calculé pour un éther ditritylique: 261·7 mgr. L'accord est donc excellent.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2966 gr,  $C O_2$  0·9032 gr,  $H_2O$  0·1687 gr.

$C_{42}H_{88}O_4$ : Trouvé C 83·05%, H 6·36%.

Calculé C 83·13%, H 6·31%.

*Ditrityl-adonite* ( $C_6H_5)_3C.O.CH_2(CH.OH)_3.CH_2.O.C(C_6H_5)_3$ .

Préparation: A une solution de 1 gr d'adonite dans 20 cc. de pyridine sèche on a ajouté, à la température ordinaire, 2 mol. de triphénylchlorométhane. Après 2 jours de repos, le liquide réactionnel a été versé, en mince filet et avec agitation, dans de l'eau glacée. Le sirop séparé a été broyé, sous de l'eau souvent renouvelée, jusqu'à obtention d'un produit solide, pulvérulent. Ce produit brut a été purifié par deux cristallisations dans un mélange d'alcool et de benzène. Le rendement était très bon.

L'éther pur est un beau corps cristallisé fondant de 141 à 145°.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2256 gr,  $C O_2$  0·6710 gr,  $H_2O$  0·1296 gr.

$C_{48}H_{40}O_5$ : Trouvé C 81·16%, H 6·42%.

Calculé C 81·09%, H 6·33%.

*Ditritylxylite* ( $C_6H_5)_3C.O.CH_2(CH.OH)_3.CH_2.O.C(C_6H_5)_3$ .

Préparation: La xylite employée avait été purifiée par la voie de son acétal benzoïque, puis, vu qu'elle n'est pas cristallisable, séchée dans le vide, ce qui l'a fourni à l'état d'une masse solide, d'aspect vitreux. 6 gr de ce produit ont été mis en réaction, en solution pyridinique, avec 22 gr de chlorure de trityle. Après 3 jours de repos à la température du laboratoire, le mélange réactionnel a été soumis au traitement habituel et le produit brut a été purifié par des cristallisations dans un mélange de benzène-pyridine. Le rendement n'était que 50% environ.

L'éther pur est un corps microcristallin, incolore, fondant entre 152 et 156°.

Dosage des groupes trityle: Il a été effectué, avec 0·5425 gr d'éther tritylique et 3 cc. d'acide sulfurique concentré, de la manière décrite plus haut à propos du dérivé d'adonite.

Rendement en carbinol: 439 mgr, rendement théorique pour un éther ditritylique de pentite: 443 mgr, ce qui concorde bien.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2320 gr,  $CO_2$  0·6903 gr,  $H_2O$  0·1326 gr.

$C_{43}H_{40}O_5$ : Trouvé C 81·15%, H 6·39%.

Calculé C 81·09%, H 6·33%.

*Ditrityl-l-arabite* ( $C_6H_5)_3C.O.CH_2(CH.OH)_3.CH_2.O.C(C_6H_5)_3$ .

Préparation: 3 gr d'arabite, 11 gr de chlorure de trityle (2 mol.), 30 cc. de pyridine. Après un repos de 2 jours à la température ordinaire, le liquide réactionnel a été versé dans un excès d'eau froide ( $\frac{1}{2}$  de litre). Le sirop séparé, broyé avec de l'eau, résistait obstinément à la solidification. Pour être purifié, il a été précipité, à plusieurs reprises, par de l'eau, de sa solution alcoolique, jusqu'à disparition de l'odeur de pyridine. Il a ensuite été abandonné, en solution dans l'alcool absolu, à la cristallisation lente. Au bout de 8 jours, le sirop s'est pris intégralement en une masse cristalline. La recristallisation ultérieure du produit brut a été opérée dans l'alcool-benzène. Rendement 65% environ du rendement théorique.

Le corps pur cristallise ordinairement en baguettes microscopiques; lorsqu'on le fait cristalliser par évaporation lente de ses solutions diluées, on l'obtient en tablettes allongées.

Point de fusion: 111—113°.

Pouvoir rotatoire: Solution benzénique renfermant dans 50 cc. 2·53 gr de substance. Tube de 400 mm, saccharimètre Frič. Déviation trouvée:  $\alpha = -1·8^{\circ}$ , d'où  $[\alpha]_D = -3·5^{\circ}$ .

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2462 gr,  $CO_2$  0·7314 gr,  $H_2O$  0·1456 gr.

$C_{43}H_{40}O_5$ : Trouvé C 80·97%, H 6·62%.

Calculé C 81·09%, H 6·34%.

*Ditritylmannite* ( $C_6H_5)_3C.O.CH_2.(CH.OH)_4.CH_2.O.C(C_6H_5)_3$ .

Préparation: 4 gr de mannite dissous dans 60 cc. de pyridine chaude, 12·2 gr de chlorure de trityle, repos de 3 jours à la température du laboratoire. Le sirop obtenu par introduction dans de l'eau glacée se refusait à la solidification lors du broyage sous l'eau froide. De même les essais tentés pour le faire cristalliser dans l'alcool

méthylique, l'alcool éthylique, l'éther, le benzène, ont tous été sans succès. Enfin, j'ai repris le produit dans la ligroïne bouillante, et je faisais évaporer le solvant dans des capsules de cristallisation plates. Il restait un produit blanc, pulvérulent, chez lequel même l'examen au microscope ne permettait de décider s'il est microcristallin ou non.

Le point de fusion du produit purifié était entre 98 et 103°.

Pouvoir rotatoire: 50 cc. d'une solution benzénique renfermaient 5·6252 gr de substance. Tube de 400 mm, saccharimètre Frič,  $\alpha$  trouvé: — 4·5°. On en calcule  $[\alpha]_D = -3\cdot5^\circ$ .

Analyse élémentaire:

Substance: 0·1583 gr,  $CO_2$  0·4596 gr,  $H_2O$  0·0936 gr.

$C_{44}H_{42}O_6$ : Trouvé C 79·18%, H 6·61%.

Calculé C 79·24%, H 6·35%.

*Ditritylsorbite* ( $C_6H_5$ )<sub>8</sub>C.O.CH<sub>2</sub>.(CH.OH)<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.O.C( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>.

Préparation: 4 gr de sorbite, dissous à chaud dans 65 cc. de pyridine, ont été mis en réaction avec 12·2 gr (2 mol.) de chlorure de triphénylméthyle. Après 3 jours, le liquide réactionnel a été traité de la manière habituelle décrite plus haut. Le produit sirupeux ne montrait toutefois aucune tendance à cristalliser. Le seul procédé permettant de le transformer en un produit solide sinon cristallisé, était celui signalé ci-dessus à propos du dérivé de la mannite: Le sirop a été traité, à maintes reprises, par de la ligroïne bouillante (à laquelle il cédait peu de matière soluble), et les solutions étendues obtenues ont été abandonnées à l'évaporation sur des verres de montre spacieux. Sur les bords il se séparait un produit souillé, tandis qu'au centre du verre restait le produit plus pur. Ce procédé de purification a été répété, avec les portions du centre, jusqu'à ce que l'analyse élémentaire fournît des chiffres concordant avec la composition prévue d'une ditritylhexite. L'obtention du produit pur est donc une opération assez pénible.

Le corps pur forme une poudre blanche qui, sous le microscope, ne laisse pas de trahir une structure filamenteuse. Chauffé en tube capillaire il se ramollit à 72°, la fusion complète a lieu à 83°.

Pouvoir rotatoire: Solution benzénique renfermant dans 50 cc. 3·31 gr de substance. Saccharimètre Frič, tube de 400 mm, déviation  $\alpha = -6\cdot0^\circ$ , d'où il vient pour la rotation spécifique  $[\alpha]_D = -7\cdot8^\circ$ .

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2064 gr,  $CO_2$  0·5990 gr,  $H_2O$  0·1214 gr.

$C_{44}H_{42}O_6$ : Trouvé C 79·15%, H 6·58%.

Calculé C 79·24%, H 6·35%.

*Ditrityl- $\alpha$ -glucoheptite* ( $C_6H_5)_3C \cdot O \cdot CH_2(CHOH)_5CH_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$ .

Préparation: 2 gr de sucre, 5·2 gr de chlorure de triphénylecarbinol, volume minimum de pyridine sèche, température ordinaire. Lorsque, au bout de 2 jours, le liquide réactionnel a été versé dans de l'eau glacée, il sépara un sirop qui se prenait rapidement en une masse cristalline. Le produit brut a été purifié par des cristallisations dans l'alcool additionné de  $\frac{1}{4}$  de volume de benzène.

L'éther ditrylique pur forme des croûtes cristallines composées (sous le microscope) de baguettes groupées concentriquement. Il fond entre 117 et 123°.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2314 gr,  $CO_2$  0·6565 gr,  $H_2O$  0·1349 gr.

$C_{45}H_{44}O_7$ : Trouvé C 77·38%, H 6·52%.

Calculé C 77·54%, H 6·37%.

*Ditritylglycol* ( $C_6H_5)_3C \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$ .

Cet éther tritylique avait été préparé dans le temps par B. Helferich, P. E. Speidel et W. Toeldte.<sup>9)</sup> Ces auteurs signalent qu'il cristallise prismatiquement ou en tablettes. Si j'ai préparé de nouveau ce dérivé, c'est pour voir comment il se comporte dans l'acide sulfurique concentré, et pour étudier la conductivité électrique de cette solution sulfurique.

Mon produit, purifié par cristallisation dans un mélange alcool-benzène, fondait à 190° (non corr.), et cristallisait en rhomboèdres atteignant jusqu'à un demi-centimètre de longueur. Pour écarter le soupçon qu'il pourrait s'agir là de quelque forme nouvelle de triphényleméthylcarbinol, je me suis adressé à M. R. Nováček, assistant de l'Institut de minéralogie de l'Université Charles de Prague, avec la prière de soumettre mes cristaux à une étude cristallographique. D'après son examen, le corps appartient au système trigonal. Toutefois, les cristaux sont bien imparfaits, de sorte que les mesures diffèrent entre elles de plus de 2°. La valeur de 77° pour l'arête polaire du rhomboèdre démontre leur différence d'avec les cristaux de triphényleméthylcarbinol étudiés par Henriques et Jerusalem (dont les mesures figurent dans la monographie de P. Groth »Chemische Kristallographie« tome V, page 293) et pour lesquels cette arête est de 65° 93' à 65° 47'. Quant à l'analyse élémentaire de mon produit, j'ai renoncé à la faire, parce qu'elle ne saurait décider s'il s'agit d'un dérivé tritylique du glycol ou tout simplement du triphényleméthylcarbinol formé dans la réaction.

Helperich et ses collaborateurs donnent pour l'éther tritylique du glycol les chiffres suivants:

calculé  $C\ 87.87\%$ ,  $H\ 6.27\%$ ,  
trouvé  $C\ 87.36\%$ ,  $H\ 6.52\%$ ,

alors que le chiffre théorique pour le triphénylméthylcarbinol libre est

$C\ 87.65\%$ ,  $H\ 6.20\%$ .

Afin de corroborer par voie chimique les conclusions tirées plus haut de l'examen cristallographique, j'ai hydrolysé mon produit rhomboédrique en milieu faiblement acide (pour éviter une altération du glycol mis en liberté). De la couche aqueuse j'ai pu retirer le glycol, par action de chlorure de benzoyle, à l'état d'éther dibenzoïque fondant à  $71^\circ$ . J'en conclus que le corps cristallisant en rhomboèdres peu différents de ceux du triphénylecarbinol est bien constitué par l'éther ditritylique du glycol.

Le fait qu'un dérivé organique du triphénylméthylcarbinol cristallise dans le système trigonal est assez rare.

Quant aux points de fusion des deux produits comparés, ils présentent un écart considérable, celui du tritylglycol est à  $190^\circ$ , tandis que le triphénylméthylcarbinol fond déjà entre  $160$  et  $161^\circ$ .



Préparation: 5 gr de pentaérythrone, dissous dans 60 cc. de pyridine sèche, sont additionnés à la température ordinaire, de 41 gr (4 mol.) de chlorure de triphénylméthyle. Après un repos de 3 jours en vase bouché, le mélange est précipité par 750 cc. d'eau glacée. Le sirop séparé ne tarde pas à se prendre en cristaux. Ce produit a été soumis à une cristallisation fractionnée, j'ai pu en effet constater qu'à côté de l'éther maximum, difficilement soluble dans l'alcool, il se forme des éthers trityliques inférieurs sensiblement plus solubles dans ce solvant. Les fractions le moins solubles ont été recristallisées dans un mélange d'alcool et de benzène.

L'érythrone tétratritylée cristallise aisément en menus prismes luisants; elle est caractérisée par son point de fusion, situé très haut. En effet, même à  $350^\circ$  le corps restait encore solide.

Dosage des groupes trityle: 0'4307 gr de substance et 3 cc. d'acide sulfurique concentré ont donné, par le procédé signalé plus haut,

0·3679 gr de carbinol, alors que la théorie pour l'éther tétratritylque de la pentaérythrile exige 0·3695 gr. L'accord est donc suffisant.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2167 gr,  $C O_2$  0·6984 gr,  $H_2O$  0·1222 gr.

$C_{81}H_{68}O_4$ : Trouvé C 87·90%, H 6·31%.

Calculé C 88·00%, H 6·20%.

*Institut de Chimie organique  
de l'École Polytechnique tchèque de Prague  
(Tchécoslovaquie).*

### Bibliographie:

- <sup>1)</sup> Friedel et Crafts: *Ann. Chim.* [6], I, 503.
  - <sup>2)</sup> B. Helferich, P. E. Speidel et W. Toeldte: *Ber.* 56, 766 (1923).
  - <sup>3)</sup> B. Helferich et J. Becker: *Annalen* 440, 1 (1924).
  - <sup>4)</sup> B. Helferich et H. Rauch: *Annalen* 455, 168 (1927).
  - <sup>5)</sup> B. Helferich, W. Klein et W. Schäfer: *Annalen* 447, 19 (1926).
  - <sup>6)</sup> B. Helferich et E. Himmens: *Ber.* 61, 1825 (1928).
  - <sup>7)</sup> Helferich et Sieber: *Ber.* 59, 600 (1926).
  - <sup>8)</sup> E. Votoček et J. Bulíř: *Rozpr. Čes. Akademie*, XIV. N° 33 (1905).
  - <sup>9)</sup> E. Votoček et R. Potměšil: *Ber.* 46, 3653 (1913); *Rozpr. Čes. Akademie* ann. 1905.
-

## NEW BOOKS.

Wojciech Świętosławski: *Elektrochemja. Chemja fizyczna, tom IV.* (Electrochemistry, 4th volume of Physical Chemistry.) Pp. 285, Třzaska, Evert i Michalski — Warszawa — 1931.

This volume is a recent continuation of Professor Świętosławski's large enterprise, viz. his great original Physical Chemistry, the preceding volume of which has already been translated into German and appeared as "Thermochemie" in Walden-Drucker's classical text-books. In its preface the author points to the difficulties which the unsettled present state of the electrochemical theory is liable to impose both on the teacher as well as on the student. The author means the crisis which the theory of ions is undergoing, being rebuilt from the Arrhenius theory of ionic dissociation to that of ionic association, mainly due to Debye and Hückel. Proper obviation of these difficulties finds the author in guarding historical steps and defining in chap. III, shortly after the introduction, Arrhenius' fundamental theory followed by its manifold applications in chapters IV to VI. Up to here, the text-book naturally coincides with the well-proved scope of other "electrochemistries"; yet already in chap. VII an original advance is made by thorough discussion of the modern theory of structure of electrolytes and non-electrolyte molecules, in which the Lewis-Langmuir models are fittingly complemented by Werner's achievements.

Chapter VIII forms a suitable link between the Arrhenius foundations and the modern "electrostatic" theory of ionic associations, as it deals with the influence of dielectrics on ionization. Then the Debye-Hückel formulae are derived and their significance discussed (chap. IX).

The second part of the book deals with electromotive forces and phenomena of electrolysis, again in the strictly scientific and theoretical manner, without going into technical applications. Here the unsettled state of ionic theory is but little felt, as thermodynamic and phenomenalist interpretations preponderate. Chapters X to XVIII present a clear fundamental treatise on E. M. F.s, whereas chapters XIX to XXI describe electrolysis. In the latter portion chap. XX concerns polarographic investigations of electrolysis with the dropping mercury cathode.

The last two chapters deal with passivity (XXII) and conductance of molten and solid electrolytes (XXIII). In conclusion the author expresses hopes that the new electrostatic theory, being the most important link between physics and chemistry, will not only soon be able to explain as much as the older modification of the ionic theory could, but also to correlate other manifold electrochemical phenomena and lead to new experimental discoveries in the vast fields of applied sciences.

Respecting the high quality of the book the reviewer would point out some uncertainty which arises from the undefined sign of potentials of e. g. hydrogen

electrodes on one hand and those of oxygen on the other (formulae (6) p. 172, (1) p. 197, (5), (7), (8) p. 200) which would not allow a direct substitution into formula (1) p. 166 for the E. M. F. as representing differences of potentials; factor 4 in formula (7) should be —1 and exponents  $\frac{1}{2}$  over  $P_{H_2}$  and 4 over  $P_{OH}$ , are missing in the above formulae. The figure 1·4 volt for a hydrogen-oxygen cell seems a misprint. The statement (on p. 246), that Kučera measured currents of the dropping mercury kathode has to be corrected, as he never applied a galvanometer merely investigating interfacial tension of mercury by drop-weight.

Notwithstanding the trifling slips, this short description will perhaps suffice to indicate the unique conception of this excellent text-book.

*J. Heyrovský.*

---

Stanisław Pleśniewicz: *Klasyfikacja pierwiastków chemicznych.* (Classification of chemical elements.) Published by the Polskie Towarzystwo Chemiczne (Polish Chemical Society), Warsaw 1931, pp. 160, 15 Figs., 22 Tab. Monograph series № 1.

The managers of the Polish Chemical Society are eager to foster a monograph series written by their own men for their Polish readers. They were fortunate to make a start with a subject as interesting as the evolution of the doctrine of elements and gain the authorship of Professor Pleśniewicz, who is lecturing at the Polytechnical Highschool of Warsaw, being a pupil of the renowned thermochemist Świętosławski.

The first chapters of this book describe the historical evolution of the idea of an element in times when its doctrine belonged to the domain of philosophy rather than being a subject of an exact scientific analysis. It is further deduced how the elements find a sound definition and "natural" classification by the outstanding genius of Mendělěv to whom the greatest merit is ascribed; Chancourtois, Newlands and Lothar Meyer are justly denoted as his forerunners.

Yet the author is critical enough to observe that even the "natural" system has — except the known anomalies due to atomic weights — some weaknesses. e. g. the lack of analogy between hydrogen and alkali metals, the six free places between helium and lithium, the displacements of very similar elements like silver and thallium, barium and lead, copper and mercury; the analogous dioxides of barium and lead which have to be viewed each differently from the valency view-point.

The same objection arises, in the reviewer's opinion, as regards the chemical properties of the newly discovered rhenium, whose closest analogue is — molybdenum! Indeed in such instances the "periodic function" disappears, the chemical behaviour depending more on the ionic, i. e. electronic volume, than on the group neighbourhood.

From the epoch of radioactivity and X-rays with far reaching consequences in the elucidation of the nature of matter, the idea of an element is firmly bound with the structure of the atom. The author therefore discusses very fully all phenomena — even the most recent — which lead to the modern brilliant solution of the problem of the atom and arrives thus at the classification and characterization

of the element — no more by vague philosophical ideas -- but in precise physical terms. Now the "homology" seems merely a secondary property, the physical reality of the nuclear charge being the primary factor in the identification and classification of elements.

An original feature of this admirably clearly and concisely written book are the numerous tables of elements starting from mediaeval times, then from the years 1678, 1789, 1869, 1898 and 1920, including an early version of the Mendělěv system.

*J. Heyrovský.*

## THE ANHYDROUS AND THE HYDRATED MANGANOUS SULPHATES. — PART I\*)

by J. H. KŘEPELKA and B. REJHA.

In the endeavour to separate by various methods traces of the element with the atomic number 75, present in some manganese salts, we attempted also to treat this difficult problem in a way similar to that applied in the better known field of the rare earths, namely by fractional isolation of the different hydrates of manganeseous sulphate. Fractional crystallization of this salt of the same origin showed, that several fractions — chiefly various hydrates — appear polarographically to contain different amounts of the originally present new homologue of manganese according to the circumstances and conditions (mainly temperature) under which they were separated from the solution.

The solution of the given problem in the way indicated above required undoubtedly the knowledge of the fields of existence of the various hydrates of manganeseous sulphate. In this respect the data given in the literature of this subject are very different and often conflicting, from which it is apparent that even the existence of several of the generally accepted hydrates of this salt needs verification.

For this reason we undertook this extensive research, which cleared away the inconsistencies and filled the gaps mentioned above.

### I.

There are mentioned in chemical literature on the whole fourteen forms of manganeseous sulphate: two modifications of the anhydrous salt, two of the monohydrate, two of the hemihydrate and dihydrate, one of the trihydrate, two of the tetrahydrate, one of the pentahydrate, hexahydrate and heptahydrate.

\*) A paper presented to the *Česká Akademie Věd a Umění (Czech Academy of Arts and Science)*, Nov. 13th, 1931.

### The anhydrous salt.

As to the preparation of the anhydrous manganous sulphate, all authors agree that it can be obtained by drying any hydrate whatever at a fairly high temperature. There is, however, a very considerable difference of opinion what temperature at least must be applied in order that the salt may be prepared entirely free from water at ordinary pressure, as it is evident from the following survey of data:

Thorpe and Watts <sup>1)</sup> . . . . .	280°
Friedich and Blickle <sup>2)</sup> . . . . .	280°
Linebarger <sup>3)</sup> . . . . .	180°
Cottrell <sup>4)</sup> . . . . .	250°
Richards and Froprie <sup>5)</sup> . . . . .	450°

Manganous sulphate resists considerably high temperatures fairly well. According to Friedrich and Blickle it does not decompose even at 700°, when it melts, and its decomposition into oxides of manganese and sulphur begins only at 860° being complete at 1030°. On the contrary Hoffmann and Wanjukow<sup>6)</sup> state that the decomposition begins at 699° becoming energetic at 790°.

Our first task was to study critically the data mentioned and to devise a suitable mode of preparing the anhydrous salt following from this inquiry.

A sample of manganous sulphate (Kahlbaum pro analysi, recrystallized) being heated for several minutes in a small electric furnace suffered first continuously loss in weight, later on it melted and decomposed becoming black. An investigation of the whole temperature interval between 200 and 900° showed that *the statement of Richards and Froprie is correct*. From the data on the changes at very high temperatures, however, those of Friedrich and Blickle seem to be more accurate.

The best way of preparing the anhydrous manganous sulphate is thus to heat, after preliminary drying at 100°, any of its hydrates whatever moderately at 150°, later on in an electric furnace at about 550° and then to let it cool slowly in a desiccator.

<sup>1)</sup> *Journ. Chem. Soc.* (1880), 37, 113.

<sup>2)</sup> *Metallurgie* (1910), 7, 323.

<sup>3)</sup> *Journ. Amer. Chem. Soc.* (1893), 15, 225.

<sup>4)</sup> *Journ. Phys. Chem.* (1901), 4, 637.

<sup>5)</sup> *Journ. Amer. Chem. Soc.* (1904), 26, 75.

<sup>6)</sup> *Bull. Amer. Inst. Min. Eng.* 1912, 889.

The product thus obtained appears to be amorphous, white-rose-coloured, very hygroscopic powder.

Further the statement of de Forcrand,<sup>7)</sup> deduced from the heat of solution of the anhydrous salt, was followed up, that there exists besides the simple form of the anhydrous manganous sulphate another, polymeric modification of this salt. According to de Forcrand the anhydrous salt (prepared by drying a hydrate with at least four molecules of water by means of phosphorus pentoxide) at a temperature lower than 45° is the simple form, however, when prepared at a temperature higher than 45°, it is a polymer.

If the ordinary anhydrous salt prepared at a high temperature would be a polymer, it can be supposed that it could remain in this polymerized state still at least some time after having been dissolved. Then it would depress the freezing point of the solution less than a non-polymerized hydrate of the same concentration and thus less than the anhydrous salt prepared at a temperature lower than 45°.

From measurements made it follows, that a decinormal solution of the anhydrous salt prepared the first time by heating the monohydrate, the other time by heating the pentahydrate has always an average freezing point of — 0·19°. A decinormal solution of the pentahydrate, however, has always on an average also the same freezing point of — 0·19°. Thus the anhydrous sulphate prepared at a high temperature does not have in the solution other molecules than the pentahydrate, and if this is not polymerized, even the anhydrous salt cannot be polymerized. (In spite of this the anhydrous salt obtained above 45°, but without heating at a high temperature, can be a polymer.)

The discovery of a suitable method of preparing the anhydrous salt became a basis for the further study of the hydrates of manganous sulphate.

## II.

### The monohydrate.

The existence of the monohydrate was never questioned. Already Graham<sup>8)</sup> and after him Pettersson<sup>9)</sup> and Thorpe and Watts<sup>10)</sup> described its preparation from the pentahydrate. Graham dried the pentahydrate at about 200°, Pettersson at 150°, Thorpe and Watts only at 100°.

<sup>7)</sup> *Compt. Rend.* (1915), 159, 12.

<sup>8)</sup> *Phil. Mag.* (1835), I, 6, 420.

<sup>9)</sup> *Nova Acta Reg. Soc. Upsala* 1879. — <sup>10)</sup> *Loc. cit.*

Control tests of these statements showed, that actually the monohydrate can be prepared very easily by heating any hydrate whatever above 100°. An accurate adjusting of temperature does not matter much. The higher we heat, the sooner the water content of one molecule is reached. The temperature of about 150° is especially suitable. An excessive heating (above 200°) could lower the water content below one molecule.

Similarly to the anhydrous salt the monohydrate appears to be an amorphous, pale-rose-coloured powder.

The decomposition of higher hydrates of manganous sulphate into the monohydrate is not limited to a temperature region above 100°, but it takes place very slowly also at ordinary temperature. De Forcrand<sup>11)</sup> obtained the monohydrate at ordinary temperature, when he let the tetrahydrate effloresce during three weeks in vacuo above phosphorus pentoxide.

According to our own experiments the powdery pentahydrate contained in a room, where the temperature uses to be 16—23° and the relative humidity of air 45—55%,

after 3 days . . . . .	3·45	molecules of water,
” 10 ” . . . . .	1·35	” ” ”
” 46 ” . . . . .	1·08	” ” ”
” 75 ” . . . . .	1·05	” ” ”
” 96 ” . . . . .	1·03	” ” ”

Also the heptahydrate effloresces at first quickly, the tetrahydrate, however, much less easily. In the same room even large crystals of the hepta- and the pentahydrate changed after 38 days in their whole volume into the nontransparent, pale-rose-coloured, friable monohydrate, whereas the crystals of the tetrahydrate were covered by it only in a thin surface layer. In a cooler and more damp room, where the temperature was 8—14° and the humidity 70%, the heptahydrate effloresced on the surface, the pentahydrate also, but only very little, and the tetrahydrate remained entirely unchanged.

The higher hydrates of manganous sulphate, namely the tetra-, penta- and heptahydrate, turn thus in dry air in an open vessel directly into the monohydrate without passing first through the lower intermediate hydrates. If, however, the hepta- and the pentahydrate would turn first into the tetrahydrate, they could not effloresce more quickly than this last hydrate.

---

<sup>11)</sup> *Compt. Rend.* (1914), 158, 1760.

This result is only seemingly at variance with that of Bolte,<sup>12)</sup> who transformed the heptahydrate in its whole volume into the pentahydrate, this again wholly into the tetrahydrate etc., until he obtained the anhydrous salt. However, he used a closed vessel, whereas our experiments were performed in the free air and thus under quite different conditions.

When standing open to air the vapour pressure uses to be approximately only as low as the vapour tension of the monohydrate. The crystal of a higher hydrate loses therefore water, until it turns on the surface into the monohydrate. This change into the monohydrate proceeds then further into the interior of the crystal.

On the contrary, in a closed vessel there sets in first also a change of the surface up to the monohydrate, so that the crystal becomes opaque, but the lower layers of the crystal have such a high vapour tension, that the air in the vessel has a higher vapour pressure than the surface layer of the monohydrate. The monohydrate must thus turn into a higher hydrate, and when the vessel is not too large, it is transformed up to the original hydrate. Only a small part remains in the form of the next lower hydrate. If the vessel is opened in order to disturb the equilibrium and to exchange the air, or evacuated, the process may repeat again. Thus the water content of a closed hydrate diminishes without large jumps within the whole volume, until the composition of the next lower hydrate is reached.

The change of the higher hydrates of manganous sulphate into the monohydrate proves the existence of the monohydrate. But there is also a proof in the opposite direction: the anhydrous salt turns namely at ordinary temperature and humidity of the air also precisely into the monohydrate.

The anhydrous salt was left in the same room in free air as has been done with the pentahydrate. The progress of hydration is indicated below: there were found

after	3 days . . . . .	0·14	molecules of water,
"	10 "	0·23	" "
"	46 "	0·68	" "
"	75 "	0·99	" "
"	96 "	0·99	" "

to one molecule of the anhydrous salt.

Of course, the slow changes in both directions at ordinary temperature cannot be taken into account for the practical preparation

---

<sup>12)</sup> *Z. physikal. Chem.* (1912), 80, 338.

of the monohydrate. As mentioned already, drying at higher temperatures is suitable for this aim. Besides this the monohydrate can be separated very simply from the solution.

Already Graham<sup>13)</sup> gave the advice to heat a (neutral) solution quickly to ebullition. Kühn and Ohlmann<sup>14)</sup> used for this purpose an acidified solution. Gmelin and Kraut state that the monohydrate may be obtained by precipitating a 70% solution in water by the same volume of alcohol (98%) at 47°. According to Étard<sup>15)</sup> and Linebarger<sup>16)</sup> the monohydrate separates from a saturated solution at a temperature of 57—117°.

Actually one succeeds sometimes in separating the monohydrate already at 41°. At lower temperatures it did not separate, not even after the solution was inoculated. At a temperature of about 50° the monohydrate can be easily obtained, but it is not pure. There separates namely first the penta- or the tetrahydrate as a crust on the surface, which both then change for a great part into the monohydrate. It is therefore better to heat the solution to a fairly high temperature, if necessary, even to boiling point. Then there separates well a crust of the pure monohydrate on the surface and mainly on the bottom.

The monohydrate obtained in this way retains very obstinately the water adsorbed from the solution. The estimation of the water content gives therefore always a higher figure than one molecule, even after a thorough forcing of air through the funnel of the suction flask, even also after drying for several hours on filter paper or on a porous plate. The water content can be lowered to its theoretical value only after drying for several days or heating.

The method recommended by Gmelin and Kraut really leads easily to the monohydrate, however, the mother liquor (alcoholic solution) adheres to the precipitate just as firmly, as if one heats simply the solution in water. (The 70% solution is at 47° nearly saturated. It happens also, that from such a solution at once the monohydrate begins to separate without any addition of alcohol.)

Similarly as with the anhydrous salt de Forcrand<sup>17)</sup> arrived also with all hydrates containing less water than four molecules at the conclusion, that there exist besides the simple forms polymeric modifications.

<sup>13)</sup> *Loc. cit.*

<sup>14)</sup> *Schweigger's Journ. Chem. Phys.* (1830), 61, 239.

<sup>15)</sup> *Compt. Rend.* (1888), 106, 208.

<sup>16)</sup> *Loc. cit.* — <sup>17)</sup> *Loc. cit.*

In order to control the correctness of these statements of de Forcrand the freezing point of a decinormal solution of the monohydrate was determined. Two samples of the monohydrate having a different origin were used: One of them was prepared by drying (at 135°) a powder precipitated by boiling a solution, the other one was obtained from the anhydrous salt by letting it absorb water from the air at ordinary temperature for 96 days. The decinormal solution of this second monohydrate had a freezing point — 0·20°, thus nearly the same as we found earlier with the anhydrous salt and the pentahydrate. The first monohydrate prepared at 135°, however, had a freezing point — 0·12° only.

According to this result two forms of the monohydrate exist, of which one has molecules twice as large as the other. This dimeric modification is formed at temperatures above 45°. The non-polymerized anhydrous salt when absorbing water at ordinary temperature changes to a monohydrate which is also non-polymerized. Thus the polymerization occurs neither at high temperatures nor at ordinary temperature (below 45°).

### III.

#### The hemihydrate, dihydrate and trihydrate.

Whereas the existence of the monohydrate was confirmed as yet by all authors who investigated manganous sulphate, except Bolte, some of them defend, others again dispute the discovery of the hemi-, di- and trihydrate.

Especially the question of the existence of the hemihydrate is not yet settled. Even Bolte<sup>18)</sup> emphasizes in no wise the existence of the hemihydrate, which seems to follow from his curve of dependence of the vapour pressure on the water content of manganous sulphate.

De Forcrand made use of this result of Bolte to support his own discovery of the hemihydrate. Having dried the monohydrate during 10 days in vacuo he obtained a substance approaching in composition to a hemihydrate.

But neither Bolte's nor de Forcrand's experiments are so unambiguous, that they could place the existence of the hemihydrate beyond dispute.

Our own extensive experiments on the process of taking up of water by the anhydrous salt point to the non-existence of the hemihydrate.

---

<sup>18)</sup> *Loc. cit.*

The dihydrate was described first by Brandes<sup>19)</sup> who obtained it by "concentrating the fused heptahydrate". Graham,<sup>20)</sup> Bolte, de Forcrand prepared the dihydrate by efflorescence of the higher hydrates in vacuo. Besides this de Forcrand obtained it by heating the tetrahydrate to 98°. Also Thorpe and Watts<sup>21)</sup> and Otto<sup>22)</sup> got the dihydrate by boiling the heptahydrate with absolute alcohol. Gmelin and Kraut state that a crust of the dihydrate is formed, when a solution of manganous sulphate is evaporated on a water bath. Linebarger states that it was separated from a solution between 40 and 57°.<sup>23)</sup> At variance with this Schieber<sup>24)</sup> and Cottrell<sup>25)</sup> deny the existence of the dihydrate.

The statements of Brandes, Thorpe and Watts and Otto cannot be regarded as sufficient proof of the existence of the dihydrate. If the heptahydrate is fused as in the experiments of Brandes, it is necessary first to remove the water which is not water of hydration, and then only it is possible to estimate the water content of the remaining hydrate. However, the powdery mass retains water so tenaciously and the hydrates of manganous sulphate give off water so easily, that it is difficult to distinguish, whether one has a dry or a "still wet" or already a weathered hydrate. That Brandes obtained by "concentrating the fused mass" a substance containing just two molecules of water, was a result of chance. In our own instance in often repeated experiments the water content was (on an average) 2:38 molecules. That the dihydrate is not formed by the action of absolute alcohol on the heptahydrate was carefully ascertained already by Schieber. Also de Forcrand's manner of heating the tetrahydrate is defective.

It remains to consider the discovery of Linebarger. From a saturated solution between 40° and 57° there separates at temperatures up to 45° generally the tetrahydrate, whereas at higher temperatures there is formed on the surface and at the edges a crust of badly developed crystals of the tetrahydrate changing instantly into monohydrate, so that the average water content found is about three, at higher temperatures about two molecules. It is a matter of mere chance, when exactly three or two molecules of water are found in such a crust.

<sup>19)</sup> *Pogg. Ann.* (1830), 20, 556.

<sup>20)</sup> *Loc. cit.* — <sup>21)</sup> *Loc. cit.*

<sup>22)</sup> *Ausf. Lehrb. d. anorg. Chem.* IV., I. Abt. 501.

<sup>23)</sup> *Loc. cit.*

<sup>24)</sup> *Monatshefte* (1898), 19, 280. — <sup>25)</sup> *Loc. cit.*

The aim of our further experiments was to ascertain the existence of the dihydrate by thermal analysis. Their results are shown graphically in Fig. 1. The curve 0 gives the rise with time of temperature of the monohydrate, when put into a furnace the temperature of which was maintained at  $100^{\circ}$ . This rise is with dry monohydrate apparently very regular and the slower, the nearer the temperature comes to the temperature of the furnace.

On the contrary, as is seen on the curve I, the rise in temperature of the pentahydrate is from the very beginning somewhat slower than with the monohydrate, for heat is taken away from it by evaporation of water. Up to about  $55^{\circ}$  the temperature rises nearly proportionally to time. At about  $55^{\circ}$ , however, the rise of temperature begins to decrease strikingly. Because the powder becomes moist, it is evident, that the pentahydrate begins to melt.

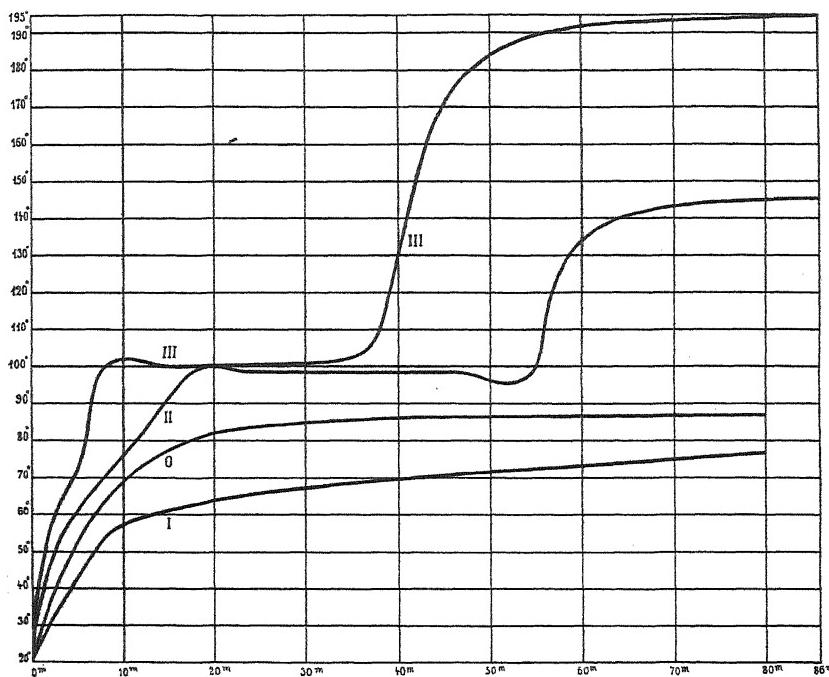


Fig. 1.

In this experiment the water content was 1.80 molecules.

From curve I it may be concluded that the melting point of the pentahydrate is about  $55^{\circ}$ . (Tilden found a value of  $54^{\circ}$ .) The tetra-,

tri- and dihydrate left no marks on the curve. The pentahydrate changes on melting probably directly into monohydrate and water.

Curve II shows the change in temperature of the pentahydrate with time up to  $144^{\circ}$  in a furnace maintained at  $160^{\circ}$ .

The form of the curve II points to a slackening of the temperature increase due to melting of the pentahydrate. A much more striking change in the course of the curve, however, is caused at  $99^{\circ}$  by the quick evaporation of the water which was given off by the pentahydrate, when it was transformed into the monohydrate. This disturbance cannot be explained by a change of some other hydrate into a lower one, but only by evaporation of water made free before by the fusion of the pentahydrate. This is confirmed by the former experiment (curve I), in a furnace heated to  $100^{\circ}$ . The product from this experiment had namely less than two molecules of water, so that the transition mentioned would have been apparent already on the curve I. The long halt in the temperature increase at  $99^{\circ}$  cannot be explained also by the transition of the monohydrate into the anhydrous salt, because the monohydrate retains its water firmly up to  $200^{\circ}$ . Eventually also analysis shows the water content to be 1.01 molecules in this experiment.

Curve III shows the temperature change with time of the heptahydrate up to  $195^{\circ}$  in a furnace having a temperature of  $210^{\circ}$ .

From the course of the curves analyzed it follows, that the thermal analysis made does not suggest the existence of a di- and trihydrate, (nor even that of a tetrahydrate).

It remained still to control the statements of some authors about the preparation of the trihydrate.

Brändes<sup>26)</sup> and Graham<sup>27)</sup> prepared the trihydrate partly by heating a saturated solution (not, however, up to the boiling point), partly from the tetrahydrate in *vacuo* above sulphuric acid, and finally from the anhydrous salt by letting it take up water from the air. Linebarger separated the trihydrate from a saturated solution between 36 and  $40^{\circ}$ .<sup>28)</sup> According to Gmelin and Kraut the trihydrate separates in crystals when a saturated solution of the heptahydrate is heated slowly from 7 to  $35^{\circ}$ . Schieber<sup>29)</sup> and Cottrell<sup>30)</sup> deny the existence of the trihydrate.

The conditions under which manganous sulphate separates from the solution according to our experiments above  $40^{\circ}$  were mentioned already in discussing the dihydrate. Under  $40^{\circ}$  the trihydrate is not

---

<sup>26)</sup> *Loc. cit.* — <sup>27)</sup> *Loc. cit.* — <sup>28)</sup> *Loc. cit.* — <sup>29)</sup> *Loc. cit.* — <sup>30)</sup> *Loc. cit.*

formed, neither between 30 and 40° the trihydrate is separated from the solution. Nor does the trihydrate form by absorption of water by the anhydrous salt, but in not too moist an atmosphere the monohydrate (and in a very moist one the tetrahydrate or a still higher hydrate) is formed.

---

In spite of this negative result the existence of the tri-, di- and hemihydrate would be possible, if the monohydrate would form mixed crystals with the anhydrous salt and the tetrahydrate. Then, of course, not only the hydrates mentioned, but hydrates with any water content whatever between 0 and 4 molecules of water would exist.

If thus the manganous sulphate would behave like a zeolite, the vapour tension of the weathering tetrahydrate would fall continuously to zero. The results of investigations made till now on the vapour tension of manganous sulphate do not support this supposition.<sup>31)</sup>

#### IV.

##### The tetrahydrate.

This hydrate is well-known long ago, so that its existence was never doubted. Indeed, the ordinary commercial manganous sulphate is most frequently the tetrahydrate.

Notwithstanding this the data on its preparation differ considerably. It crystallizes from a solution:

according to Régnault<sup>32)</sup> at 20–30°,  
according to de Marignac<sup>33)</sup> at 30—40°,  
according to Linebarger<sup>34)</sup> at 18—30°.

Gmelin and Kraut state that the tetrahydrate separated from solution at 18—20°. Cottrell<sup>35)</sup> found that the point of transition of the tetrahydrate into the monohydrate is very near to the transition point of the tetra- into the pentahydrate, and that both these points lie between 26 and 28°. According to this the tetrahydrate separates from the solution (as a stable phase) in a temperature interval of only two degrees.

From our own crystallizations it follows that between 26 and 45° generally pure tetrahydrate separates from the solution. When separ-

<sup>31)</sup> Bolte, *loc. cit.* and Lescoeur, *Ann. chim. phys.* 1895, (7), 4, 220.

<sup>32)</sup> *Ann. chim. phys.* (1841), 76, 200.

<sup>33)</sup> *Oeuvres I*, 381, *Lieb. Jahresb.* 1855, 380.

<sup>34)</sup> *Loc. cit.* — <sup>35)</sup> *Loc. cit.*

ated owing to inoculation already at a temperature lower than 26°, it is not pure generally, but mixed with the pentahydrate. The pentahydrate separates sometimes also above 30° together with the tetrahydrate, but then the amount of the pentahydrate is generally comparatively small.

Above 45° generally instead of the tetrahydrate or beside it the monohydrate is separated. Sometimes, but rarely, the monohydrate separates also under 45°.

Cottrell's detection of the unusually narrow field of existence of the tetrahydrate controverts only seemingly our result. The tetrahydrate is indeed stable only between narrow limits of temperature, but it is formed as a metastable phase at temperatures high above this field of stable existence, where the monohydrate should be deposited. This anomaly can be well explained by the polymeric nature of the separating monohydrate. When it separates from solution, it is generally polymerized. However, because below 45° the molecules of the sulphate group themselves into the polymer only with difficulty, there separates up to 45° rather the penta- or tetrahydrate which have a simple molecular structure. Only above 45°, when the polymerization proceeds already normally, the separation of the monohydrate is not impeded in any way.

Whereas the anhydrous salt and the monohydrate do not form distinct crystals, the tetrahydrate separates from the solution in monoclinic prismatic crystals, which are nearly rhombic ( $\beta = 90^\circ 53'$ )<sup>36</sup>.

The crystal form of the tetrahydrate was investigated by Schieber who obtained interesting results<sup>37</sup>. He observed that at 35—40° two kinds of the tetrahydrate are separated from the solution: rhombic crystals which are rather stable and monoclinic crystals — often in a very small amount — which weather quickly. Contrary to this Groth<sup>38</sup>) quotes a private communication of Goszner, that this author obtained in the mentioned temperature interval only the ordinary monoclinic tetrahydrate.

According to our own experience actually two kinds of crystals separate from the solution, and that not only between 35° and 40°, but also above 40°, the ordinary monoclinic, seemingly rhombic crystals, and amongst them here and there scattered groups of a relatively small number of tiny crystals of other form, resembling four-

<sup>36</sup>) Marignac, *Loc. cit.*, de Sénaumont in *Rammelsberg's Krystal. Chem.* 1857, Supl. 40.

<sup>37</sup>) *Loc. cit.*

<sup>38</sup>) *Chem.-Krystallographie* 1908, II. T.

sided sticks. A careful investigation with a magnifying lens showed, that there are really three forms. Two of them are triclinic parallelepipeds, in one kind of which the long edges are truncated by four new faces. The third kind of crystals is evidently not triclinic, but rhombic, forming also oblong prisms, but being terminated by faces similarly as the ordinary crystals of the tetrahydrate. The pentahydrate crystallizes in the triclinic system, and analysis showed actually, that a mixture of crystals of the first and second kind contains five molecules of water. In the crystals of the third kind 4·67 molecules of water were found. These crystals are the crystals of the pentahydrate which ceased to grow, and on which directly the tetrahydrate began to deposit. Thus their termination was changed, but they remained oblong (the pentahydrate in the direction of the c-axis, which became the b-axis in the tetrahydrate).

Of these three oblong varieties always separated only a more or less perceptible quantity in comparison with the large amount of crystals of the tetrahydrate. Their crystals were also entirely incapable of attaining a greater length than about 6 mms. If the temperature was not allowed to fall for a longer time, they always disappeared between the quickly growing crystals of the tetrahydrate. Sometimes even instead of growing they were corroded on the surface, became rough or covered by tiny crystals of the tetrahydrate. According to this experience it is possible to explain the origin of the oblong crystals, which Schieber considered to be a special modification of the tetrahydrate, in the following way.

In spite of the pentahydrate being more soluble than the tetrahydrate the concentration of a quietly evaporating originally dilute solution in a dish can sometimes rise to such an extent that the solution becomes saturated with the pentahydrate (and supersaturated with regard to the tetrahydrate). Then the pentahydrate may separate, especially on the surface where the solution is in contact with cold air. A layer of very thin flakes is formed on the surface breaking into polygonal fragments especially hexagons. If such a fragment falls to the bottom, it grows farther as an ordinary crystal of the pentahydrate generally oblong in the direction of the vertical axis, as long as the solution is saturated with the pentahydrate. This, however, does not last long, because the solution saturated with the pentahydrate is supersaturated relatively to the tetrahydrate, so that the crystals of the tetrahydrate grow quickly in it diluting the solution more quickly than it is concentrated by evaporation. Thus the crystals of the pentahydrate cannot attain larger dimensions; as soon as the concentration

of the solution falls below the solubility of the pentahydrate, its crystals cannot grow, but dissolve (are corroded). Often crystals of the tetrahydrate deposit on them retaining first the oblong form of the pentahydrate.

The layer of the pentahydrate on the surface can acquire a thickness of two millimeters. Then the flakes on the lower side of it turn to crystals of the tetrahydrate. A layer only a little thicker, though not yet weathered, has not already the composition of the pentahydrate, but contains the less water the thicker it is (between four and five molecules). The larger crystals into which the flakes change underneath the crust can be recognized as tetrahydrate also by their form.

There do not exist thus two differently crystallizing modifications of the tetrahydrate, but only one monoclinic form which was considered by Schreiber evidently as rhombic. The other form observed by this author and considered by him as monoclinic is partly pure triclinic pentahydrate, partly the pentahydrate on which crystals of the tetrahydrate are continuing to grow.

## V.

### The penta-, hexa- and heptahydrate.

The known data concerning the temperature at which the pentahydrate is deposited from the solution are considerably divergent, as shown below:

Régnault <sup>39)</sup>	7—20°,
de Marignac <sup>40)</sup>	15—20°,
Linebarger <sup>41)</sup>	8—18°,
Cottrell <sup>42)</sup>	9—26°,
Gmelin and Kraut	10—15°.

Brandes,<sup>43)</sup> Klassen,<sup>44)</sup> Mitscherlich and Régnault found that the pentahydrate is formed also, when a saturated solution of manganous sulphate is mixed with 95% alcohol, but Schieber denies it.

According to our own experience the pentahydrate is deposited between 9 and 26° (as given correctly by Cottrell). Frequently, however, the pentahydrate is separated even above 26° instead of the tetrahydrate, or along with it. Also even above 40° the crust formed on the surface of the solution has first a composition of the

<sup>39)</sup> Loc. cit. — <sup>40)</sup> Loc. cit. — <sup>41)</sup> Loc. cit. — <sup>42)</sup> Loc. cit. — <sup>43)</sup> Loc. cit.

<sup>44)</sup> Pharm. Rundschau (1887), 5, 35; C. B. 1887, 387.

pentahydrate, and only when it had thickened sufficiently, its water content approaches four molecules of water, or it falls eventually below this value due to efflorescence.

By adding alcohol to a saturated solution (at about 20°) actually the pentahydrate is precipitated, however, the fine grains of the precipitate retain on their large surface much of the mother liquor, so that it is hardly possible to prepare dry pentahydrate in this way: generally either all mother liquor loses free water, or the crystals are transformed partially into the monohydrate.

Whereas the tetrahydrate does not melt, when passing over into the monohydrate, the pentahydrate melts according to our thermal analysis (described above in discussing the existence of the dihydrate) at about 55°.

The efflorescence of the pentahydrate was mentioned already in describing the monohydrate. The pentahydrate effloresces more quickly than the tetrahydrate having the higher vapour tension of both. The statement of Bolte that both these hydrates have quite the same vapour tension is erroneous.

The hexahydrate is formed according to Brandes<sup>45)</sup> by efflorescence of the heptahydrate in the air. Linebarger<sup>46)</sup> obtained the hexahydrate by crystallization of a solution at -5° to +8°. According to Gmelin and Kraut the hexahydrate separates from a solution (at its best) between 2° and 5°. Schieber<sup>47)</sup> denies the existence of this hydrate.

Already our experiments with the monohydrate showed, that the hexahydrate is not formed by the efflorescence of the heptahydrate, or rather that the loss of one molecule of water is not marked prominently. The surface of the crystals weathers quickly and is covered by the monohydrate. Only by chance can the water content of both the weathered and the unweathered part taken together be just six molecules.

Nor can the hexahydrate be separated from a solution. At temperatures below and also above zero up to 9° the heptahydrate is deposited, at higher temperatures the pentahydrate.

Sometimes it happens that, when one had been working a long time with the pentahydrate, this hydrate separates instead of the heptahydrate even below 9°, or a mixture of both these hydrates is formed.

<sup>45)</sup> Loc. cit. — <sup>46)</sup> Loc. cit. — <sup>47)</sup> Loc. cit.

We are thus justified to dispute the existence of the hexahydrate. Wherever it was assumed to exist by the authors mentioned, it was actually a mixture the water content of which corresponded by chance stoichiometrically with that of a hexahydrate.

---

The heptahydrate crystallizes from a solution

according to Brandes . . . at — 4° + 6°,  
according to Linebarger . . at — 10° — 5°,  
according to Cottrell . . below + 9°.

Gmelin and Kraut state that the temperature of — 5° is the most suitable for separating the heptahydrate.

According to our experiments the heptahydrate separates from solution at a temperature lower than 9°. The lower limit of temperature is here the freezing point of the eutectic mixture of water and manganous sulphate, which is — 11·4°. There does not exist any higher hydrate of manganous sulphate than the heptahydrate.

The composition of this eutectic mixture is 32·3%  $MnSO_4$ , 67·7%  $H_2O$ , or 47·7 grs  $MnSO_4$  to 100 grs  $H_2O$ , i. e. 2·14 mols of manganous sulphate in one kilogram of the mixture.

The heptahydrate crystallizes in the monoclinic system. There exists, however, also a rhombic modification, but only in some mixed crystals, not in pure state.

Rammelsberg<sup>48)</sup> and Retgers<sup>49)</sup> found namely, that the heptahydrate forms mixed crystals with the green vitriol and the Epsom salt. When the heptahydrate of manganous sulphate is present in a large excess, the mixed crystals have its monoclinic form. However if the Epsom salt preponderates greatly, the mixture crystallizes in the corresponding rhombic form. In such crystals we must assume a rhombic modification of the heptahydrate of manganous sulphate to be present.

The melting point of the heptahydrate was determined already by Brandes at 19° R., i. e. 23·75° C. According to our estimation the heptahydrate melts at 24° C.

---

The results of this investigation may be summarized as follows:

There exist on the whole six forms of manganous sulphate: the anhydrous salt, the simple and the bimeric monohydrates, the tetra-

<sup>48)</sup> *Pogg. Ann.* (1854), 91, 342.

<sup>49)</sup> *Z. physikal. chem.* (1895), 16, 580.

the penta- and the heptahydrate. Other forms mentioned in literature, namely the hemi-, the di-, the trihydrate, a second form of the tetrahydrate and the hexahydrate do not exist.

From the different statements as to how the hydrated manganous sulphate loses its water on heating, that of Richards and Froprie is correct.

The anhydrous manganous sulphate can be prepared by heating any hydrate whatever of manganous sulphate, after preliminary drying at  $100^{\circ}$ , moderately at  $150^{\circ}$ , whereupon the product must be heated in an electric furnace at about  $550^{\circ}$  and then cooled slowly in a desiccator.

The anhydrous salt prepared in this way has after dissolution in water the same molecules as the pentahydrate: thus if the pentahydrate is not polymerized, the anhydrous salt also cannot be polymerized.

The monohydrate can easily be prepared by heating any higher hydrate whatever above  $100^{\circ}$ . An accurate fixing of temperature is rather irrelevant. The higher one heats, the sooner the water content falls to one molecule. The temperature of  $150^{\circ}$  is especially suitable. An excessive heating (above  $200^{\circ}$ ) can cause a lowering of the water content below one molecule.

The higher hydrates of manganous sulphate change in open air into the monohydrate directly, lower hydrates being not formed thereby intermediately. The monohydrate has therefore about the same vapour pressure as ordinary air generally has, whereas the vapour tension of the other hydrates is higher.

The anhydrous salt is turned at ordinary temperature and air humidity also precisely into the monohydrate.

The monohydrate can be separated from a saturated solution by heating it at least to  $41^{\circ}$ . However, it is most convenient to heat the solution to a considerably higher temperature, if necessary, to ebullition. The powdery monohydrate thus formed can be separated from the mother liquor only very slowly at ordinary temperature.

The monohydrate obtained by heating a higher hydrate above  $100^{\circ}$ , or by boiling the solution, is bimeric. A simple monohydrate is formed, when the unpolymerized anhydrous salt takes up water at ordinary temperature.

The data given in the literature on the hemihydrate are entirely erroneous — there was studied always only a mixture of the anhydrous salt with the monohydrate; as to the di- and trihydrates the investigators quoted had only a mixture of the mono- and tetra-

hydrates. This statement is supported by the course of the process of absorption of water by the anhydrous salt and by the thermal analysis made.

The tetrahydrate crystallizes pure from the solution between 26° and 45°. If it separates due to inoculation already at a temperature lower than 26°, it is not pure, but mixed with the pentahydrate. Above 45° C generally the monohydrate is separated instead of the tetrahydrate, or along with it.

The tetrahydrate separates from the solution (according to the solubility curve) as a metastable phase. At this temperature the monohydrate should be deposited already. But the monohydrate separated from a solution is apparently always bimeric. In order that the separation may occur, a polymerization must take place before; however, this polymerization proceeds below 45° only with difficulty. For this reason the tetrahydrate (or pentahydrate) having a simple molecule is separated instead of the monohydrate. Only above 45°, when the polymerization proceeds normally, there is no obstacle to the separation of the monohydrate from the solution.

There exists only one monoclinic form of the tetrahydrate which Schieber evidently considered to be rhombic. The other, monoclinic, modification of Schieber is partly the triclinic pentahydrate, partly the pentahydrate on which directly the tetrahydrate began to deposit.

The pentahydrate separates generally between 9° and 26°. Often, however, even above 26° the pentahydrate is separated instead of the tetrahydrate, or along with it.

The pentahydrate is precipitated from a saturated solution by adding alcohol (at about 20°), but the crystals cannot be obtained easily free from the mother liquor without weathering.

The pentahydrate melts at about 55° giving water and the monohydrate.

The pentahydrate effloresces more quickly in free air than the tetrahydrate and has thus the higher vapour tension of both. The statement of Bolte that both these hydrates have the same vapour tension is erroneous.

Wherever the former authors found a hexahydrate, they had actually a mixture the water content of which corresponded with that of a hexahydrate.

The heptahydrate separates from a solution below 9°. The lower temperature limit is here the freezing point of the eutectic mixture of water and manganous sulphate lying at — 11·4°.

There exists no higher hydrate of manganous sulphate than the heptahydrate.

The composition of the eutectic mixture is 32.3%  $MnSO_4$  and 67.7%  $H_2O$  i. e. 47.7 *grs*  $MnSO_4$  to 100 *grs* of water, or 2:14 mols of the anhydrous salt in one kilogram of the mixture.

In some mixed crystals there exists a second, rhombic, modification of the heptahydrate.

The melting point of the heptahydrate is about 24°.

*From the Institute of Inorganic  
and Forensic Chemistry of the  
Charles' University, Prague.*

---

## COMBINED PHOTOGRAPHIC EFFECTS OF KATHODE RAYS, X-RAYS AND OTHER RADIATIONS

by V. DOLEJŠEK and A. NĚMEJCOVÁ.\*)

The effects of actions of X-rays on one hand and those of kathode rays on the other are often eventually equal, although the mechanisms of single reactions due to each sort of radiations are different. In such cases the study of the effects due to superposition of both radiations might be of value, since, if the reactions were similar, the effects of both kinds of radiations should be additive; if, however, the effects turn out not to be additive, differences in the actions might be inferred. It is, of course, necessary to choose such a reaction which would yield results of the same order of magnitude during anapproximately equal time of reaction in both kinds of radiations.

The photographic plate seemed most suitable for that purpose, as it is most sensitive and easily subjected to superposition effects. To those of kathode rays and X-rays, moreover, the effects of white light and heat were superimposed.

Plates used were Eisenberger "*Ultrarapid*".

For the photographic exposures the following sources were applied: A technical X-ray tube "Media" *Hochl.-Selbstschutz Röhre*, Müller, with an aluminium screen 2 mm in thickness, run up to 50 kilovolts and 1.5 millamps. The screening and adjusted voltage produced a considerably monochromatic radiation. The photographic plates were wrapped in black paper and placed beneath a number of strips of lead plating, 3 mms thick and 1.5 cm wide, all lying in one plane, parallel each other, 1 cm apart; these lead strips and the plate underneath were covered with a removable lead plate, 3 mms thick, which could be shifted along the strips and thus exposures of various durations effected. The distance of the plate from the lamp was 24 cms, at which the illumination was sufficiently homogeneous and not too intense, so that exposures from 10 seconds to 40 minutes could have been applied.

---

\* ) Communicated at the III. International Congress of Radiology, Paris, July 28th, 1931.

As the source for kathode rays served an electronic tube of Halberstadt,<sup>\*)</sup> made by C. H. F. Müller, in which electrons from a glowing tungsten spiral, accelerated by an electric field, pass a nickel foil 0·01 mm thick, electrolytically gold coated. Under a suitable potential gradient the radiation is sufficiently homogeneous; the tube was run by 70 kilovolts and 1·0 milliamp. current. Just as in the previous case, the photographic plate was wrapped in black paper, covered by a lead plate 3 mms thick, into which oblong openings were cut and above all by the removable lead screen of the same thickness, which was removed during exposures. The foil of the lamp was 6 cms distant from the plate; longer distance was not advisable as this would have increased secondary X-ray radiations and considerably diminished the intensity of kathode rays.

Exposures to thermal radiations were effected in a thermostat kept at 110° C. This was found to be the most suitable temperature, at 120° C solarization being already soon obtained. The photographic plate was wrapped in black paper and placed into the highest part of the thermostat with the sensitive side above. The thermometer was fixed closely to the plate. Here very fluctuating results in the blackening were obtained, even on one single plate.

The blackening effects of all plates were measured by Martens' photometer and registered by the Moll microphotometer, which served to control the flaws which would otherwise in the Martens' photometer lead to wrong values of blackening.

#### Actual measurements.

The effect due to temperature radiation was followed in two ways: 1. by keeping temperature constant and increasing the time of exposure and 2. by keeping constant the time of exposure at various temperatures. In the first case the same results were obtained as when the exposure to white light is prolonged.

In the second case above 120° C for the plates used solarization was observed after 30 min. exposure.

The effects due to X-rays only are sufficiently known; here, however, they were *re*-investigated in order to determine which duration of exposure would give — at the tension and current used in the following experiments — solarization; moreover, a comparison of the effects due to X-rays and kathode rays had to be carried out.

---

<sup>\*)</sup> The authors are much obliged for the generous present of this electron tube to the Firm C. H. F. Müller, Hamburg, who very kindly helped us in the technical arrangement.

The investigation of combined effects of X-rays and thermal radiation have shown that an inverse effect due to temperature occurs which depends on the turn: it takes place only when thermal radiation acts on the plate after X-rays, i. e.  $X-T$ , never reversely,  $T-X$ .

The inverse effect, due to the exposures  $X-T$ , are of the following character: after exposures to smaller densities of X-rays, temperature increases the blackening, yet the parts exposed to X-rays appear lighter on dark ground. Let us denote such a change as "inversion". For greater densities of X-rays, from 1:339, not only the inversion takes place, but the blackening due to X-rays becomes even lighter, if it was sufficiently long exposed to thermal radiation.

If, however, the turn  $T-X$  be observed, if the thermal exposure has not surpassed a certain time, the X-ray effect is always much darker, never showing any inversion nor lightening. Increasing exposure to temperature radiation renders the plate less sensitive towards X-rays.

The procedure here adapted was to expose to X-rays of constant density a series of plates and photograph on them strips with increasing duration of exposure. The plates were then kept in the thermostat at  $110^{\circ}\text{C}$  for various lengths of time. After these exposures the plate were allowed to cool at  $20^{\circ}\text{C}$  and at once developed.

The following table stands at one example of this sort of investigation:

#### 6. Exposure to X-rays for 80 sec. effected blackening of absolute density 0·546, fogging 0·000.

Duration of exposure :	density due to thermal exposition	density due to $X+T$	$\Delta h$
15 min.	1·119	1·053	- 0·106
30 min.	1·471	1·321	- 0·131
60 min.	1·462	1·357	- 0·043
90 min.	1·306	1·253	- 0·033

The study of the dependance of the  $X-T$  inversion on temperature has shown that the inversion effect is maximal at that temperature at which the plate shows maximal density of blackening when exposed to temperature radiation alone.

This results seems of importance especially when compared with an analogous effect observed with cathode rays.

#### *Combined effects of cathode rays and heat.*

Here the same inversion phenomenon of the blackening of plates was encountered as in the influence of X-rays and heat, which again

occurs only in the turn kathode rays — heat, (abbreviated as  $K-T$ ). In the  $T-K$  exposures inversion never was observed.

Two sets of measurements are given as examples:

The kathode-ray exposures lasted 60 sec. and the thermal exposure 60 min. at  $110^\circ C$ . To the kathode-ray exposure corresponded a density 1.465 in another strip 1.552 (fogging 0.464 — 0.575); these differences are due to the inhomogeneous distribution of kathode rays.

*A, the turn  $K-T$*

thermal exposure	blackening density due to heat	density after $K+T$ exposure	$\Delta h$
60 min.	1.166 — 1.181	1.286 — 1.295	+ 0.112 — + 0.129

*B, the turn  $T-K$*

thermal exposure	blackening density due to heat	density after $T+K$ exposure	$\Delta h$
60 min.	1.295 — 1.303	1.529 — 1.623	+ 0.234 — + 0.324

From these and similar results we see:

1. that  $\Delta h$  is positive, i. e., with the kathode-ray density here applied the inversion is not so far reaching that it would lead to less blackening than that due to any single exposure.

As will be shown later on, temperature can never invert the effect of kathode rays completely, as it is the case in the X-ray effect of the same density.

2. the sequence  $K-T$  diminishes the density from 1.465 or 1.552 to 1.286 and 1.295 resp; on the other hand the  $T-K$  effect is to increase each of the single effects.

3. the screened parts of the plate show considerable fogging, which in the X-ray exposures was effected after 30 min. This blackening is probably due to secondary kathode rays and not secondary x-rays, since the exposure was too short (60 sec.). This fogging is considerably less in the  $K-T$  sequence which again means inversion in the same direction as observed in the parts exposed.

Measurements were made in which plates, exposed to kathode rays were kept for various lengths of time at a constant temperature of  $110^\circ C$ . Some of these results are here given:\*)

\*) For the details of the investigation see A. Němejcová *Dissertation*, Charles University, 1931.

Exposure to kathode rays: 5 sec. density of blackening thus effected:  
1·330—1·339, fogging 0·034.

Duration of temperature radiation	blackening due to $T$ alone	blackening due to $K + T$	$\Delta h$
30 min.	1·330	1·424 1·518	+ 0·094 + 0·188
60 »	1·434—1·529	1·385 1·404	— 0·125 — 0·049
90 »	1·700	1·623 1·674	— 0·077 — 0·026
120 »	1·424—1·496	1·414 1·486	— 0·045 — 0·010
180 »	1·286	1·220	— 0·066

The double values refer to each of the two exposed strips.

The inversion effect reaches at 180 min. thermal exposure a diminution of the original density due to kathode rays alone. In the case of X-rays this stage has been, however, reached already after 120 min. of warming.

Exposure to kathode rays: 60 sec. density of blackening thus effected:  
1·465—1·552, fogging 0·464—0·575.

Duration of temperature radiation	blackening due to $T$ alone	blackening due to $K + T$	$\Delta h$
30 min.	1·228—1·404	1·404 1·444	+ 0·216 + 0·184
60 »	1·174	1·286 1·295	+ 0·112 + 0·129
120 »	1·163	1·212 1·228	+ 0·046 + 0·065
240 »	1·212—1·312	1·228 1·330	+ 0·016 + 0·018
360 »	1·599—1·700	1·756	+ 0·234

The density of blackening reaches here a minimum after 240 min. of heating, after which it begins to increase. Exposures to X-rays of the same density show under this treatment such a considerable inversion, that after 150 min. heating their blackening effect vanishes altogether. It is thus evident that the exposures to kathode rays resist much more temperature effects than those of X-rays.

The influence of increase in temperature after the cathode ray exposures has been found similar to the influence observed in the case of X-rays. Here again the inversion in X-ray exposures was much more pronounced, this confirming the view that the cathode ray effects are more resisting and of a more lasting character towards heating than the photographic effects due to X-rays.

*Comparison and discussion of the results obtained with cathode rays and X-rays.*

The chief difference in the blackening of plates exposed to cathode rays on one hand and X-rays on the other, when afterwards exposed to thermal radiation, consists in the ease, by which already short temperature exposure inverts the blackening due to X-rays. In the following table the differences of the densities,  $\Delta h$ , are given, for plates on which cathode-rays or X-rays effected to the same density of blackening, and which were afterwards kept at  $110^{\circ}\text{C}$  for various lengths of time:

duration of orig- inal exposure to K- or X-rays:	density of blackening due to K or X	$\Delta h$ after thermal exposure lasting:				
		30	60	90	120	150 min.
K 5 sec.	1.334	+ 0.131	- 0.087	- 0.052	- 0.027	- 0.066
X 20 min.	1.339	- 0.048	- 0.023	- 0.026	- 0.013	- 0.027
K 60 sec.	1.504	+ 0.200	+ 0.120		+ 0.055	
X 30 min.	1.507	+ 0.117	- 0.017	- 0.082	0.000	0.000

Most characteristic for the K- and X-ray effects are the two last lines in the above table, where the K-effect sustained no inversion, not even after a prolongation of the thermal exposure to 6 hours (not given in table); the X-ray effect, on the other hand, completely vanished after 120 min. of heating.

*The combined effects of X-rays and white light:*

The inversion here encountered is already known as the Villard effect. The investigations were here pursued in order to see how far the used plates show the Villard effect and how far this phenomenon is similar to effects observable with cathode rays.

It has been found that only the sequence X-rays, white light causes inversion, and only within certain limits of blackening due to X-rays as well as white light. These limits are: for X-rays up to 0.566

(for 1·073 inversion does not take place); for white light above 0·790 (for 0·755 does not occur).

Weakening of original X-ray exposures was observed for densities of blackening 1·321 and 1·414 and subsequent exposition to white light density 0·504.

*The combined effect of kathode rays and white light:*

The inversion effect was found to occur only in a certain range of exposures to kathode rays (up to the density 0·725) and after exposures to white light producing densities of blackening above 0·614. For greater densities caused by kathode rays the combined effect produces always a density, which is larger than that due to light alone. In two cases we have observed after exposure to light a weakening of the original blackening caused by kathode rays.

Thus the inversion effects of white light upon plates which were exposed to kathode rays are practically identical to those observed in X-ray — white light exposures.

In either inversion occurs for a certain range of original blackening and for white light above a certain blackening power. These ranges of blackening densities are in both cases numerically almost equal.

*Inversion effects due to kathode rays and X-rays.*

To start with the X-ray tube was run by 50 kilovolts and 1·5 milliamp. Even if the exposure to X-rays lasted several hours, the effects of both kinds of rays were additive;\*) in further experiments 50 kilovolts and 5 milliamp. were applied. The same intensity and tension on the kathode tube were used as before, viz. 1 milliamp. and 70 kilovolts.

Greater densities of blackening had to be effected with X-rays, as the inversion has been found to occur only when densities of blackening due to the two radiations are near to each other. These blackenings are so great that the Martens photometric readings could not be controlled by Moll's microphotometer, the only possible control being by sight. Therefore the following measurements must be regarded as of a rather qualitative nature.

---

\*) Evidently here — as also in the combined effect of X- and  $\gamma$ -rays — the so called time factor plays an important rôle, i. e. the duration of the time of exposures. This will be discussed in a latter communication.

The experimental procedure was the following:

Strips of the plate were exposed to X-rays for various lengths of time and one half of the plate — perpendicularly to the strips, — exposed to cathode rays before or after the X-ray action. Thus at the same time on one plate also the effect due to X-rays alone could be measured and any inversion conveniently observed.

It has been ascertained that the sequence of X-and K-radiation plays practically no rôle; the tables given below thus refer to the two sequences. Inversion never occurred for less densities of blackening than those given in the tables.

1. K-exposures lasting 30 sec.

a) Sequence K—X.

Absolute density of blackening effected by cathode rays: 1.552—1.611.

Exposure to X-rays	blackening due to X-rays	$\Delta h = (K + X) - (K)$
20 min.*)	1.518	+ 0.218
30 min.	1.330	+ 0.028
40 min.	1.575	+ 0.083
50 min.	1.552	- 0.020
60 min.	1.611	+ 0.159

b) Sequence X—K.

Absolute density of blackening effected by cathode rays: 1.518—1.611.

Exposure to X-rays	blackening due to X	$\Delta h = (X + K) - K$
20 min.*)	1.635	+ 0.165
30 min.	1.414	+ 0.000
40 min.	1.465	- 0.000
50 min.	1.454	- 0.060
60 min.	1.552	+ 0.024

Inversion takes place after 40—50 min. of X-ray exposure, yet it ceases after 60 min. of exposure, which produces a greater density by itself, so that this effect cannot be due to solarization.

---

\*) The opening of 20 min. exposure received stronger density of radiation than the rest of openings.

2. *K*-exposures lasting 60 sec.*a) Sequence X—K.*

Absolute density of blackening effected by cathode rays: 1.312—1.434.

Exposure to X-rays	blackening due to X	$\Delta h = (X + K) - K$
20 min.*)	1.518	+ 0.315
30 min.	1.348	+ 0.064
40 min.	1.328	- 0.103
50 min.	1.454	- 0.010
60 min.	1.563	+ 0.177

*b) Sequence K—X.*

Absolute density of blackening effected by cathode rays: 1.518—1.635.

Exposure to X-rays	blackening due to X	$\Delta h = (K + X) - K$
20 min.*)	1.330	+ 0.024
30 min.	1.414	- 0.024
40 min.	1.404	- 0.012
50 min.	1.475	- 0.048
60 min.	1.770	+ 0.147

Inversion occurs again after about 40 min. of X-ray action. Increase of blackening is observed in all exposures.

Thus in the combined effect of cathode and X-rays the sequence does not matter when inversion takes place; it is, however, greater for *K*—X than X—K. This occurs only within a certain region of blackening, which is for both radiations about equal. Decrease in blackening might be effected only in the *K*—X sequence at certain densities of blackening which are again slightly less for both radiations of the same order or for cathode rays.

It thus seems that the specific actions of the two radiations are different. We cannot explain these inversion effects by radiations of different wave-lengths, neither by the Cleyden effect, in which inversion is produced by superposition of two similar radiations but of unequal intensities.

\*) The opening of 20 min. exposure received stronger density of radiation than the rest of openings.

Here the inversion is independent of the sequence and takes place of equal intensities — whereas Cleyden's occurs only when after a greater a very slight intensity of long duration is applied.

Moreover, there is a difference in the shade of blackening due to X-rays, which is bluish-grey, whereas cathode rays produce a brownish blackening similar to that produced by temperature radiation.

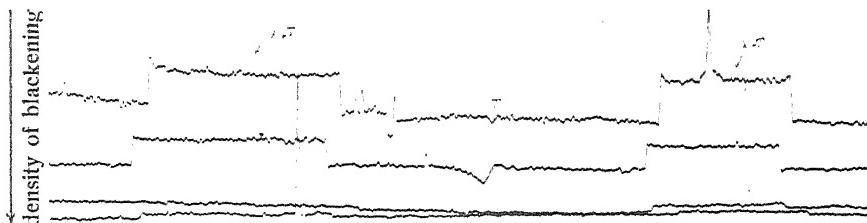


Fig. 1.

is a microphotogram showing the "inversion effect" of X-rays and temperature radiation, the density of blackening due to  $X + T$  being considerably smaller than that due to  $T$  alone.

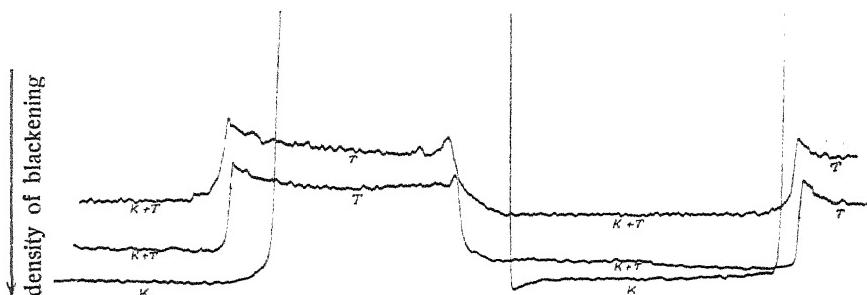


Fig. 2.

is a microphotogram showing the combined effects of cathode rays and temperature radiation. The density of blackening due to  $T + K$  is greater than that due to  $T$  alone, yet much smaller than that due to  $K$  alone.

#### *The combined effects of white light and temperature.*

The action of this combination is already known. Our experiments showed that exposures to white light show increasing blackening with increasing temperature radiation.

Inversion could be observed only with in a very narrow range of thermal radiation (10 min.) and only for strong illumination with white light.

H. Belliot (*Science et Industries Photographiques*, VII (1927) p. 89) found a decrease in density of blackening due to white light (1·44), when the plate was kept at 90—100° C for 8 hours. As the emulsion of our plates, however, would not stand such long heating, exposures of that kind were omitted.

It is gratefully acknowledged that these researches were aided by a grant of the *Czechoslovak Testing Corporation at the Institute of the Masaryk Academy of Work* (*Čs. Zkušební Svaz Ústavu Masarykovy Akademie Práce*) subventioned by the Ministry of Commerce.

*Institute for Spectroscopy  
Charles' University, Prague.*

### Summary.

Combined effects of various kinds of radiations were studied photographically. Thus the effects of X-rays and white light on the same plate were examined by determining the density of blackening produced and similarly in the case of kathode rays.

It is already known that the joint action of X-rays and white light causes at a certain density of blackening an "inversion", i. e. a smaller effect than the sum of the single blackenings; this (Villard effect) occurs only in the sequence X-ray — white light.

When applying kathode rays instead of X-rays we have found that again in the analogous sequence kathode rays — white light and in the same range of density of blackening "inversion" takes place. Thus electrons, when combined with white light, act like X-rays.

When, further, the effects of X-rays are combined with exposures to heat, "inversion" of blackening takes place for any densities whatever, provided sequence X-rays — heat is observed.

In combined effects of kathode rays and heat (ca 2 hours at 110° C) we find an "inversion" of blackening only in the sequence kathode rays — heat and at densities not exceeding 1·4.

It has been observed that an exposure to kathode rays renders the plate less sensitive to heat effect than exposure to X-rays.

Finally, when combining X-rays and kathode rays, "inversion" has been found occurring within a certain range of densities of blackening (about equal for both radiations); contrary to all the above cases of "inversion", this last one is independent of sequence.

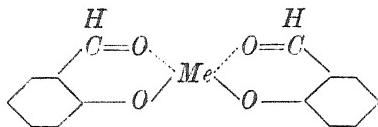
### Literature:

- R. Glocker und M. Langendorff: Zur Frage der Spezifischen Wirkung der Kathodenstrahlen auf die Zelle, *Naturwissenschaften* 19 (1931), 251.
- W. Seitz und G. Haring: Untersuchungen über die Schwärzung photographischer Platten durch Elektronenstrahlen, *Photographische Korrespondenz* 66 (1930), 225.
- P. Villard: Sur l'action chimique des rayons X, *Compt. rend.* 128 (1899), 237.
- P. Villard: Sur les actions chimiques des radiations, *ibid.* 184 (1927), 309.
- A. G. de Moncetz: Sur une action photographique de la lumière infrarouge, *ibid.* 146 (1908), 1022.
- A. G. de Moncetz: Sur l'influence des régions extrêmes du spectre dans les phénomènes de solarisation, *ibid.* 148 (1909), 406.
- A. G. de Moncetz: Sur les actions chimiques des radiations, *ibid.* 184 (1927), 284.
- H. Belliot: Experiences sur l'inversion photographique, *ibid.* 182 (1926), 1609.
- H. Belliot: Inversion photographique par la chaleur, *ibid.* 183 (1926), 1279.
-

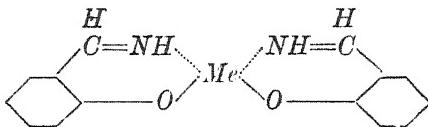
# SELS COMPLEXES INTERNES DE CUIVRE ET DE NICKEL DU PRODUIT DE CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE *o*-OXY-BENZOÏQUE AVEC L'ÉTHYLÉNEDIAMINE

par J. V. DUBSKÝ et A. SOKOL.

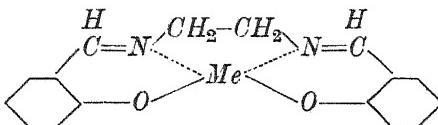
Les ortho-oxyaldéhydes forment d'intéressants sels complexes internes, caractérisés par une stabilité considérable, une grande facilité de cristallisation et une forte solubilité dans les solvants organiques. Ils sont insolubles dans l'eau. Ils présentent un cycle à six chaînons du type suivant:



Dans le temps dernier, P. Pfeiffer, E. Buchholz et O. Bauer (*Journ. f. praktische Ch.* 1931, 129, 163) signalent la facile formation des sels complexes internes des *o*-oxyaldimines obtenues avec les *o*-oxy-aldéhydes en présence d'ammoniaque, entrevue déjà par Ettling (*Ann.* 1840, 35, 265), qui, toutefois, formulent leur constitution d'une manière différente. P. Pfeiffer et ses collaborateurs, par contre, attribuent à ces sels la constitution, vraie sans doute, de complexes internes du type



Pour certaines raisons, nous nous sommes intéressés au produit de condensation de l'*o*-oxybenzaldéhyde avec l'éthylénediamine, car il laissait prévoir la formation des sels complexes internes du type particulier suivant

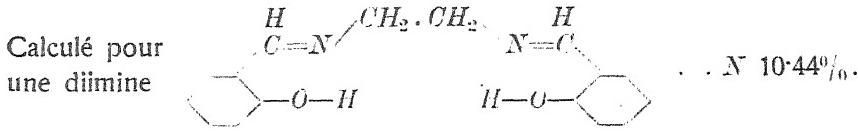


offrant deux cycles à six chaînons, un à cinq chaînons.

Lorsqu'on mélange une solution alcoolique d'aldéhyde salicylique avec de l'éthylènediamine à 10%, on obtient un liquide jaune qui, en peu de temps, fait déposer de petits cristaux jaunâtres, d'éclat soyeux.

#### Analyse:

Substance: 4·31 mgr, N 0·397 cc (24·1°, 743·2 mm) . . N 10·34%.



Nous n'avons pas réussi à saisir le produit intermédiaire, c'est-à-dire le sel ammonium de l'*o*-oxybenzaldéhyde avec l'éthylènediamine: il se forme, dans tous les cas, aussitôt la diimine donnant avec les sels des métaux lourds d'intéressants sels complexes internes cristallisables. Pour le moment, nous avons pu isoler et soumettre à l'analyse les sels cuivreux et de nickel.

Ce dernier prend naissance lorsqu'on mélange une solution alcoolique d'aldéhyde salicylique avec les quantités calculées de sel de nickel et d'éthylènediamine. Le liquide jaune sépare bientôt de fins cristaux filamentueux jaune orangé. Séché à l'air, le produit est rouge brique et se dissout avec une couleur rouge intense dans la pyridine. Le point de fusion et de décomposition est à 330°.

#### Analyse:

Substance: 0·1570 gr, NiO 0·0349 gr . . . . . Ni 17·47%,

5·78 mgr, N 0·461 cc (15·1°, 722 mm) . . N 8·98%.

Calculé pour  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}$  . . . Ni 18·07%, N 8·62%.

Dans des conditions analogues le sel cuivreux se sépare à froid sous forme d'un précipité gris vert, à chaud, à l'état de belles feuilles vert foncé. (Point de fusion et de décomposition: 322°.)

#### Analyse du sel préparé à chaud:

Substance: 0·1429 gr, CuO 0·0340 gr . . . . . Cu 19·01%,

5·62 mgr, N 0·430 cc (21·0°, 746·1 mm) . . N 8·69%.

Calculé pour  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cu}$  . . . Cu 19·34%, N 8·49%.

*Institut de Chimie analytique  
de la Faculté des Sciences à l'Université  
Masaryk de Brno (Tchécoslovaquie).*

## SUR LA TÉTRANITROSOPYROCATÉCHINE ET QUELQUES- UNS DE SES DÉRIVÉS

par J. FREJKA, J. ZIKA et H. HAMERSKÝ.

Il nous a paru intéressant de reprendre l'étude de la nitration directe de la pyrocatechine au moyen de l'acide azotique. La littérature présente à ce sujet le travail de Benedikt et Wesselsky (*M. 3*, 386) qui, en nitrant une solution dans l'éther à 2% de pyrocatechine par l'acide azotique fumant, obtinrent, avec un rendement d'ailleurs peu considérable, la 3-nitro et la 4-nitrosopyrocatechine. Leur séparation a pu être effectuée par entraînement à la vapeur d'eau, grâce à la volatilité inégale des deux produits.

En répétant les expériences des dits auteurs nous avons constaté que la nitration ne réussit que dans le cas où l'acide azotique mis en œuvre est rouge, c'est-à-dire renferme des vapeurs nitreuses. Lorsque nous opérions avec un acide qui en était exempt, nous n'obtenions jamais de dérivés nitrés, pas même la moindre trace, malgré les nombreux essais faits dans cette voie. — La nitration directe par l'acide azoteux se trouve déjà décrite dans un travail de Benedikt (*Ber. 11*, 362). En l'opérant, en milieu aqueux, par de l'azotite alcalin et de l'acide sulfurique dilué, cet auteur obtint toutefois la 4-nitrosopyrocatechine à côté d'une quantité insignifiante de dérivé nitré.

Après avoir constaté l'importance de l'acide azoteux pour les nitrations de la pyrocatechine, nous avons tâché de saisir les produits résultant de l'action de cet acide sur le dit diphénol et de les étudier d'une manière approfondie.

En opérant avec des solutions étendues, telles que les avaient employées les auteurs antérieurs, nous n'avons pu obtenir de résultats positifs. Toutefois, si nous faisions agir l'acide azoteux sur une solution aqueuse concentrée de pyrocatechine additionnée d'acide acétique anhydre, nous n'avions pas de peine à isoler un corps dont les propriétés le rangent parmi les dérivés nitrosés. Lorsqu'on ajoutait de l'acide acétique à une solution concentrée d'azotite de sodium et de pyrocatechine, il se séparait un corps jaune brun jusqu'à rouge

brun, fortement explosif. L'établissement de sa composition, très pénible en raison des dites propriétés explosives, montra qu'on était en présence d'un sel sodique de la pyrocatechine tétranitrosée. Quatre groupes nitroso ont évidemment occupé les 4 places disponibles du noyau benzénique.

Malgré une série d'essais spéciaux il ne nous a pas été possible de préparer des dérivés qui renfermassent un nombre inférieur de groupes nitroso.

La littérature ne donne pas jusqu'ici beaucoup d'indications sur les dérivés nitrosées de la pyrocatechine, à moins qu'on ne prenne en considération ceux qui dérivent des éthers de la pyrocatechine. C'est ainsi que Rupp (*Ber.* 30, 2444) obtient le nitrosogaiacol par action de nitrite d'amyle sur l'éther en question. D'autre part, Pfohl (*Ber.* 18, 469) prépare ce dérivé nitrosé en faisant agir l'azotite alcalin sur une solution de gaiacol acidulé par de l'acide acétique. Kehrmann (*Helv.* 8, 218, 257) constate la formation de la 5-nitroso-5-acetylaminopyrocatechine lorsqu'on ajoute de l'acide acétique à un mélange de 4-acetylaminopyrocatechine et d'azotite alcalin.

Par ses propriétés, notre tétranitrosopyrocatechine se rapproche étroitement de la dinitrosorésorcine, colorant connu, préparé pour la première fois par Fitz (*Ber.* 8, 631) en faisant agir l'azotite alcalin et l'acide sulfurique sur la résorcine. Tout comme ce colorant, elle donne le plus souvent des sels acides, ainsi que ce sera montré plus bas dans la partie expérimentale de notre communication.

Du sel de sodium, peu soluble dans l'eau, on peut mettre en liberté, par la quantité calculée d'un acide minéral, la tétranitrosopyrocatechine. Pour la caractériser autant que possible, nous avons tâché d'en préparer des sels et d'autres dérivés que nous avons soumis à l'analyse autant que le permettait leur nature explosive. Voici les principaux dérivés que nous avons étudiés :

Sel sodique acide, sel d'argent, sel neutre de plomb, sels acides de calcium, de cadmium, de baryum. Quelques-uns des sels, comme par exemple le sel d'ammonium, d'argent, de cuivre, n'ont pas été analysés, d'une part, à cause de leur explosivité excessive, d'autre part, parce que leur purification présentait des difficultés. — Comme autres dérivés nommons les tétranitrosopyrocatechines diacétylée et dibenzoylée.

La réduction du tétranitroso par l'étain et l'acide chlorhydrique a fourni la téraminopyrocatechine, très instable, s'oxydant au contact de l'air avec une facilité extraordinaire. D'autres méthodes de réduction

n'ont pas conduit à des résultats positifs. Les sels tétraminés sont plus stables que la base libre. Sous une forme apte à l'analyse nous avons pu obtenir le chlorhydrate et le sulfate.

Nous avons, de plus, essayé l'oxydation de la tétranitrosopyrocatechine en dérivé tétranitré: L'oxydation au moyen de l'acide azotique nous a donné une faible quantité d'un produit cristallisé qui n'a pu être analysé par suite de sa nature extrêmement explosive. Toutefois, les autres propriétés nous font penser qu'il s'agit d'une pyrocatechine nitrée. Les essais faits pour méthyler la tétranitrosopyrocatechine n'ont pas eu de succès jusqu'à présent.

La tétranitrosopyrocatechine et son sel sodique teignent en brun la laine mordancée par les sels ferreux ou chromiques. Il nous a été impossible d'obtenir une teinte verte analogue à celle que donne la dinitrosorésorcine avec les sels de fer.

L'application de notre tétranitroso sur la laine non mordancée a fourni une teinte jaune allant au brun, tandis que les colorants nitrés donnent, dans ces conditions, des tons jaune pur.

### Partie expérimentale.

#### Sel acide sodique de la tétranitrosopyrocatechine.

**Préparation:** A une solution aqueuse concentrée de 1 gr de pyrocatechine pure dans 5 gr d'eau et de 5 gr d'azotite de sodium pur dans 8 gr d'eau, on ajoute, par portions, en refroidissant par de la glace et en agitant énergiquement, 4·6 cc d'acide acétique anhydre. Le liquide acquiert une couleur brun foncé et dégage des vapeurs nitreuses.

Lorsque la totalité de l'acide est introduite, le mélange se prend en une bouillie de même couleur. Après quelques minutes de repos, on essore et on lave avec un peu d'eau ou d'alcool. L'emploi de ce dernier est plus avantageux parce que le sel sodique y est assez peu soluble. Les rendements et la qualité du produit varient avec l'intensité du refroidissement et de l'agitation, et avec la vitesse d'introduction de l'acide acétique. Si le liquide réactionnel n'est pas refroidi et que l'introduction de l'acide se fasse trop lentement, le rendement est médiocre et le produit est brun foncé jusqu'à noir. Si, par contre, on a soin de bien refroidir et que la totalité de l'acide acétique soit introduite au cours de 10 minutes environ, on obtient un produit rouge avec un rendement de 80%.

Un sel sodique de même composition se laisse préparer en ajoutant à la nitrosopyrocatechine libre un excès d'alcoolate de sodium (d'une

solution de sodium métallique dans l'alcool). Il se sépare aussitôt un précipité brun rouge.

**Propriétés:** Le sel sodique est peu soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acide acétique anhydre, un peu plus soluble dans l'eau froide. Dans l'eau chaude il se dissout bien et sépare, par refroidissement, de petites aiguilles rouges. Avec les lessives alcalines ou l'ammoniaque il donne une solution rouge sang dont les acides mettent en liberté la tétranitrosopyrocatechine.

Le sel sodique, comme aussi les autres sels de la tétranitrosopyrocatechine, est fortement explosif. A l'état sec, il détonne avec véhémence sous le choc ou par frottement contre un objet dur. C'est pourquoi il faut le manipuler avec beaucoup de précaution. A l'état humide, par contre, le sel n'est plus dangereux. Chauffé lentement, le sel sec explose vers 90°. Lors d'un chauffage très prudent il y a dégagement d'azote vers 80°, après quoi une élévation de température ultérieure ne détermine plus aucune explosion.

**Analyse:** Elle a été fort pénible en raison de l'explosivité considérable du sel. Le dosage de l'eau de cristallisation était impossible, car déjà vers 90° il y a explosion. C'est pourquoi on soumettait à l'analyse élémentaire des échantillons séchés pendant un temps prolongé, sur  $P_2O_5$  à la température ordinaire, jusqu'à poids constant. Toutefois, malgré les plus grandes précautions, le dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote ne réussissait pas, la combustion étant régulièrement accompagnée d'une explosion. Nous avons dû, enfin, nous borner au dosage du sodium: La substance additionnée d'acide sulfurique dilué, a été évaporée au bain-marie, l'excès d'acide a été chassé au bain d'air. Le résidu ( $Na_2SO_4$ ) a été pesé.

Substance: 0·1066 gr,  $Na_2SO_4$  0·0307 gr . . . . Na 9·32%.

0·0954 gr,  $Na_2SO_4$  0·0277 gr . . . . Na 9·42%.

Calculé pour  $C_6(NO)_4O_2HNa$  . . . . Na 9·27%.

Ces chiffres mettent en évidence que le produit en question constitue le sel de sodium acide de la tétranitrosopyrocatechine.

### Tétranitrosopyrocatechine libre.

Le sel sodique, préparé comme ci-dessus et humide encore, est délayé avec un peu d'eau, puis décomposé par addition de la quantité calculée d'acide sulfurique ou chlorhydrique. Le nitroso libre se sépare immédiatement sous forme d'un précipité jaune sale, parfois jusqu'à brun. Après essorage énergique et lavage à l'eau, le produit

est cristallisé dans l'alcool bouillant. Il s'en dépose à l'état de longues aiguilles luisantes, couleur jaune brun, que l'on essore et qu'on dessèche au dessiccateur sulfurique à la température du laboratoire.

Propriétés: Le corps est peu soluble dans l'eau froide et l'alcool, assez bien dans l'alcool bouillant, très facilement dans l'acide acétique anhydre, surtout à chaud. Il se dissout, en outre, dans l'acide sulfurique concentré. A l'état sec, il est fortement explosif: il détonne déjà aux chocs faibles ou par frottement entre corps durs. A l'état humide, il est insensible au choc. Chauffé avec de l'acide azotique concentré, il se décompose, souvent avec explosion.

C'est un acide assez fort. Avec les azotites il met en liberté des vapeurs nitreuses et abandonne son sel sodique à l'état de petites aiguilles d'un beau rouge. Il décompose également les carbonates et les acétates. Dans les lessives alcalines ou l'ammoniaque il se dissout en rouge de sang, dans l'acide sulfurique concentré, en jaune rouge. Avec le chlorure ferrique il donne une coloration vert sale.

Il ne permet pas un dosage d'azote: en effet, à 160° il y a explosion, aux températures inférieures, il ne perd pas encore son azote. Ces difficultés nous ont amené à essayer de doser les groupes nitroso suivant le procédé de R. Clausner (*Ber.* 34, 889, 35, 4280) qui consiste à chauffer la substance avec de la phénylhydrazine en milieu d'acide acétique anhydre et à mesurer l'azote mis en liberté. Toutefois, les résultats obtenus ainsi étaient peu satisfaisants, ils ne concordaient ni entre eux, ni avec la valeur calculée pour 4 groupes nitroso. Les chiffres variaient en effet entre 35·4 et 53·10%. La théorie exige pour 3 groupes nitroso 39·82%, pour 4 groupes nitroso 53·10% d'azote. Les valeurs trouvées se rapprochent donc plutôt de celles exigées pour 3 groupes nitroso.

De tout cela il ressort que le procédé Clausner ne se prête point au dosage des groupes nitroso dans les corps du type en question.

#### Autres sels de la tétranitrosopyrocatechine.

Lors de leur préparation il faut tenir compte de ce qu'ils sont tous fortement explosifs, surtout à l'état sec, par conséquent il s'impose de les manipuler à l'état humide et avec beaucoup de précautions. On peut les préparer des deux manières suivantes: *a)* à partir du corps nitroso libre, *b)* à partir du sel de sodium par précipitation. Dans l'un et l'autre cas on les obtient sous forme de précipités cristallins ou amorphes, plus ou moins souillés d'impuretés adsorbées. A l'état très pur on les obtient en introduisant une solution aqueuse

d'azotite métallique dans une solution de tétranitroso dans l'acide acétique anhydre. Ici, la séparation est sensiblement quantitative, parce que les produits formés sont le plus souvent très peu solubles dans l'acide acétique.

Presque tous les sels préparés par nous sont acides; seul le sel de plomb fait exception à la règle, étant normal.

*Sel d'ammonium.* — A une solution de tétranitroso dans l'alcool on ajoute par gouttes une solution alcoolique d'ammoniaque. Le produit se sépare immédiatement sous forme de menues aiguilles jaune brun qu'on lave à l'alcool.

Dans l'eau froide il est peu soluble, assez facilement dans l'eau chaude d'où il cristallise par refroidissement. Les lessives alcalines le dissolvent avec une couleur rouge de sang. L'analyse du sel n'a pas été faite.

*Sel d'argent.* — On l'obtient en précipitant une solution aqueuse chaude de sel sodique par un excès d'azotate d'argent. Le précipité floconneux est essoré, lavé à l'eau, et séché au dessiccateur sulfurique. A l'état sec, le produit est jaune rouge, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique. Les acides minéraux mettent en liberté le nitroso initial. Parmi tous les sels de tétranitrosopyrocatechine préparés par nous le sel d'argent est le plus explosif. En raison de cela, l'analyse n'a pu être effectuée.

*Sel cuivre*. — Une solution aqueuse chaude de sel sodique est précipitée par une solution de sulfate de cuivre. Le produit est brun sale, amorphe, difficile à filtrer et à purifier. Nous avons dû renoncer à son analyse.

*Sel de plomb.* — Nous l'avons préparé en précipitant par l'acétate de plomb (en solution aqueuse) soit une solution aqueuse chaude de sel sodique, soit une solution alcoolique chaude de nitroso libre. Dans l'un et l'autre cas le produit présente même couleur et mêmes autres propriétés.

Le précipité est immédiatement essoré, lavé à l'eau, séché au dessiccateur sulfurique. Il est rouge brun foncé, très peu soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique. Il se dissout à chaud dans un excès d'acétate de plomb. A l'état sec, il est explosif, de même au contact d'une goutte d'acide azotique concentré.

Analyse: Pour doser le plomb, la substance a été additionnée d'acide sulfurique étendu, évaporée d'abord au bain-marie, puis à sec au bain d'air. Le résidu ( $PbSO_4$ ) a été pesé.

Substance: 0·1457 gr,  $PbSO_4$  0·1016 gr . . . .  $Pb$  47·62%  
 0·1828 gr,  $PbSO_4$  0·1279 gr . . . .  $Pb$  47·71%  
 Calculé pour le sel neutre . . . .  $Pb$  48·04%.

Ces chiffres font voir qu'on est en présence du sel  $C_6(NO)_4O_2Pb$ .

*Sel acide de cadmium.* — Une solution aqueuse chaude de sel sodique est traitée par du sulfate ou de l'iodure de cadmium en solution aqueuse. Jaune d'abord, le précipité devient brun au bout de quelques heures. Il est peu soluble dans l'eau.

Analyse: Le produit, séché d'abord au dessiccateur sulfurique, puis sur  $P_2O_5$  jusqu'à poids constant, a été évaporé avec de l'acide sulfurique pour passer à l'état de sulfate de cadmium.

Substance: 0·1075 gr,  $CdSO_4$  0·0397 gr . . . .  $Cd$  19·80%  
 Calculé pour le sel acide . . . .  $Cd$  19·90%.

Le corps a donc la formule  $[C_6(NO)_4O_2H]_2Cd$ .

*Sel acide de calcium.* — On ajoute une solution aqueuse de chlorure de calcium à une solution aqueuse chaude de sel sodique. Le précipité amorphe, brun foncé, est essoré, lavé à l'eau, séché au dessiccateur sulfurique.

Pour l'analyse le produit a été évaporé avec  $H_2SO_4$  concentré.

Substance: 0·0773 gr,  $CaSO_4$  0·0214 gr . . . .  $Ca$  8·15%  
 Calculé pour le sel acide . . . .  $Ca$  8·23%,

d'où la composition  $[C_6(NO)_4O_2H]_2Ca$ .

*Sel acide de baryum.* — On l'obtient, à partir du sel de sodium, en précipitant par le chlorure de baryum (voir ci-dessus), sous forme d'un précipité brun rouge, cristallin, parfois même à l'état de fines aiguilles. Il est peu soluble dans l'eau. A la différence des autres sels, il se dissout dans l'acide acétique anhydre, surtout à chaud, en jaune rouge.

L'analyse du produit, séché sur  $H_2SO_4$  puis sur  $P_2O_5$  jusqu'à poids constant, a été effectuée par évaporation avec de l'acide sulfurique concentré.

Substance: 0·1311 gr,  $BaSO_4$  0·0517 gr . . . .  $Ba$  23·20%  
 0·1803 gr,  $BaSO_4$  0·0702 gr . . . .  $Ba$  22·91%  
 Calculé pour le sel acide . . . .  $Ba$  23·39%.

Le produit a donc pour formule  $[C_6(NO)_4O_2H]_2Ba$ .

Teinture sur laine de la tétranitrosopyrocatechine  
(libre ou à l'état de sel sodique).

Nous opérions dans les conditions habituelles pour les colorants nitrosés. Sur mordant ferrique ou de chrome la laine se teint en brun.

I. 0,5 gr de laine (préalablement lavée par une solution de savon à 5%) ont été mordancés par une solution renfermant 5% de sulfate ferrique et 2% d'acide oxalique pour 100 p. de laine. Après lavage au moyen de l'eau faiblement alcalinisée par une trace de soude carbonatée, la laine mordancée a été chauffée une demi-heure environ dans une solution à 5% de tétranitroso ou de son sel de sodium. Elle a été ensuite lavée à l'eau et séchée. La teinte obtenue est brune.

II. La laine a été mordancée à chaud par une solution à 3% de bichromate de potassium et de l'acide formique à 2%, puis traitée par une solution à 5% de tétranitroso. Elle s'est teinte en brun.

III. Essai de teinture directe sur laine: 0,5 gr de laine ont été chauffés une demi-heure environ avec une solution à 5% de tétranitroso et d'acide acétique. La coloration obtenue était un jaune allant au brun. La même teinte, un peu plus claire, s'obtient avec le sel sodique du tétranitroso.

Tétranitrosopyrocatechine diacétylée.

1. A un mélange de 1 p. de sel sodique sec et de 3 p. d'anhydride acétique on ajoute, goutte à goutte et en mélangeant, de l'acide sulfurique concentré jusqu'à complète dissolution. Le liquide réactionnel s'échauffe fortement. Après refroidissement, si l'on verse dans la quantité quintuple d'eau, le diacétate se sépare sous forme de petites aiguilles jaune sale ou brunes.

2. A un mélange de 1 p. de tétranitroso sec et de 2 p. d'anhydride acétique on ajoute, par gouttes, de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce que tout entre en solution. Après refroidissement, on verse dans de l'eau, et l'on purifie le produit acétylé, qui est jaune pur ici, par cristallisation dans le benzène chaud. Une seule recristallisation suffit pour l'avoir pur.

La diacetyl-tétranitrosopyrocatechine cristallise en petites aiguilles d'un jaune pur, presque insolubles dans l'eau froide. Elle se dissout bien, surtout à chaud, dans l'alcool ou l'acide acétique, d'où elle cristallise facilement. Le mieux est de la faire cristalliser dans le benzène chaud, car ce solvant ne dissout pas les impuretés goudronneuses qui l'accompagnent. Le dérivé diacetylé est explosif, lui aussi, mais à un degré bien moindre que les sels des métaux. Il est moins

sensible au choc que ces sels. A l'état humide il est absolument insensible. Lorsqu'on le chauffe lentement, il commence par abandonner de l'azote; le résidu se laisse brûler sans explosion, ce qui rend possible son analyse élémentaire.

Dans les lessives alcalines le dérivé diacétylé se dissout en rouge de sang et subit la saponification. Cette dernière est presque instantanée lorsqu'on opère à chaud. On peut également le saponifier en chauffant avec de l'acide chlorhydrique concentré.

#### Analyse:

1. Substance: 0·0794 gr, N 13·0 cc (17·5°, 735·6 mm) . . N 18·66%.

Le calcul pour le diacétate de tétranitrosopyrocatechine donne 18·07% d'azote. L'écart est dû aux faibles explosions que l'on ne saurait éviter pendant la combustion.

2. Substance: 0·0829 gr, CO<sub>2</sub> 0·1192 gr . . C' 39·22%.

Le diacétate exige 38·71% de carbone.

Il nous a été impossible de doser l'hydrogène parce que la combustion était régulièrement accompagnée d'une faible explosion par suite de laquelle il s'est introduit un peu d'oxyde de cuivre dans le tube en U.

Les chiffres obtenus à l'analyse font voir qu'on est en présence de l'éther diacétylé de la tétranitrosopyrocatechine: C<sub>6</sub>(NO)<sub>4</sub>(OCO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

#### Tétranitrosopyrocatechine dibenzoylée.

On peut opérer, ici encore, des deux manières suivantes:

1. 1 mol. de tétranitroso est chauffée avec 2 mol. de chlorure de benzoyle. Lorsque tout s'est dissous, on verse dans l'eau. Les cristaux jaunes obtenus sont essorés, lavés à l'eau, puis recristallisés dans l'alcool.

2. 1 mol. de tétranitroso ou de son sel sodique est dissoute dans 2 mol. de potasse caustique en solution aqueuse, puis agitée avec 2 mol. de chlorure de benzoyle. Le produit se sépare bientôt sous forme d'un précipité brun foncé qu'on essore, lave à l'eau et recristallise dans l'alcool. Il est moins pur que dans le cas précédent.

Le corps pur forme des cristaux jaunes, insolubles dans l'eau, bien solubles dans l'alcool ou l'acide acétique, surtout à chaud. Au choc et au frottement il se montre moins sensible que le dérivé diacétylé. Chauffé lentement, il perd d'abord de l'azote, puis se laisse brûler sans explosion. Dans les lessives alcalines et l'ammoniaque il

se dissout, après quelque temps, en rouge de sang en subissant la saponification. L'acidulation du liquide met en liberté l'acide benzoïque.

Analyse:

Substance: 0.0917 gr, N 10.1 cc (19.0°, 743.4 mm) . . N 12.59%.

Calculé pour le dibenzoate . . N 12.9%.

La composition est donc celle d'un dibenzoate  $C_6(NO)_4(OCO.C_6H_5)_2$ .

### Tétraminopyrocatechine.

Nous avons effectué la réduction du tétranitroso par l'étain et l'acide chlorhydrique. Après une série d'essais préalables, le procédé suivant s'est montré le plus avantageux: Le tétranitroso est recouvert d'un peu d'eau, puis additionné d'un excès d'étain et de la quantité correspondante d'acide chlorhydrique concentré. Le liquide s'échauffe presqu'à l'ébullition, et le corps nitrosé entre aisément en solution.

On termine la réaction au bain-marie. Après refroidissement, on traite le filtrat dilué par l'hydrogène sulfuré. Le filtrat après le sulfure d'étain est évaporé dans le vide, redissout dans l'eau et traité de nouveau par  $H_2S$  pour éliminer le reste de l'étain. On filtre et, après avoir ajouté un peu d'acide chlorhydrique, on évapore dans le vide. Le résidu est abandonné à la cristallisation dans un dessiccateur à vide. Si l'on a eu soin d'opérer rapidement, on obtient des cristaux rosâtres de chlorhydrate de tétraminoxyrocatechine. On fait d'ailleurs bien de transformer le chlorhydrate en sulfate, plus stable celui-ci.

Le *chlorhydrate* pur est en cristaux incolores, qui, surtout à l'état humide, s'oxydent aisément au contact de l'air en se colorant en rouge. Il est très facilement soluble dans l'eau. La solution aqueuse s'oxyde rapidement par l'air en devenant d'abord rouge, puis noire. Dans l'alcool et l'éther le sel n'est que très peu soluble. Les solutions du chlorhydrate possèdent des propriétés fortement réductrices: elles réduisent la liqueur de Fehling, l'azotate d'argent déjà à froid, un peu plus lentement les chlorures d'or et de platine. Avec les lessives alcalines, les solutions de carbonates alcalins et l'eau de baryte, il donne d'abord une coloration rouge violet qui vire bientôt au bleu violet; si l'on chauffe le liquide, la coloration passe par le vert pour devenir enfin rouge brun. L'amine libre est évidemment extrêmement instable au contact de l'air, aussi toutes nos tentatives de l'isoler ont absolument échoué.

Avec le chlorure ferrique et un peu d'acide chlorhydrique le chlorhydrate donne une belle coloration rouge, mais le liquide ne sépare

ni d'imide, ni de phénazine. La réaction d'isonitrile n'a pu être obtenue, la diazotation ne réussit pas non plus.

Avec certains sels des métaux le chlorhydrate donne d'intéressants précipités. On les obtient si l'on ajoute une solution de sel métallique et une goutte de potasse caustique (à 1%) à une solution aqueuse de chlorhydrate de téraminopyrocatechine. C'est ainsi que le chlorure mercurique produit un précipité de couleur noir violet intense, l'azotate de cobalt un précipité brun rouge, le sulfate de cuivre un précipité brun, le chlorure de nickel donne un produit violet, le sulfate ferrique fournit une solution violette et un précipité de même couleur lequel vire au vert après quelque temps. Tous ces produits sont très instables à l'air.

Pour l'analyse, le chlorhydrate a été purifié par plusieurs précipitations au moyen de l'alcool-éther, puis desséché dans le vide sulfurique jusqu'à poids constant.

Substance: 0·1014 gr, N 15·2 cc (21·0°, 752 mm) . . N 17·22%.

Le chlorhydrate de téraminopyrocatechine exige N 17·7%, ce qui concorde suffisamment avec le chiffre trouvé.

*Sulfate.* — Une solution concentrée de chlorhydrate a été additionnée d'acide sulfurique, puis précipitée par de l'alcool-éther. Le sulfate s'est séparé à l'état d'un précipité presque blanc (faiblement rosâtre) qu'on a lavé par un mélange d'alcool et séché dans le vide sulfurique. Il est plus stable à l'air que le chlorhydrate.

Analyse (par précipitation au moyen de  $H_2SO_4$ ):

Substance: 0·1069 gr,  $BaSO_4$  0·1347 gr . . .  $H_2SO_4$  52·95%,

0·1377 gr,  $BaSO_4$  0·1743 gr . . .  $H_2SO_4$  53·17%.

0·1354 gr, N 19·1 cc (20·3°, 760 mm) . . N 16·05%.

Ces chiffres s'accordent bien à la composition d'un disulfate  $C_6(NH_2)_4(OH)_2 \cdot 2 H_2SO_4$ , pour lequel on calcule 53·58% d'acide sulfurique et 15·27% d'azote.

Le bromhydrate de notre base a été préparé par évaporation réitérée dans le vide du chlorhydrate avec de l'acide bromhydrique. Il est brun. Nous n'avons pu l'obtenir sous forme analysable.

L'acide picrique précipite les solutions aqueuses du sulfate après quelque temps. Les cristaux jaunes de picrate sont explosifs.

*Institut de Chimie organique  
de l'Université Masaryk à Brno  
(Tchécoslovaquie).*

---

## LIVRES NOUVEAUX.

Tadeusz Miłobędzki: *Szkoła analizy jakościowej*. (Cours d'analyse qualitative.) Wydanie czwarte poprawione i uzupełnione tablicami do analizy jakościowej Zygmunta Szellera. Varsovie 1931. 495 pages de texte, 96 pages de tableaux.

Ainsi que l'indique son titre, le livre comprend deux parties principales. La première, c'est le texte proprement dit de M. Miłobędzki se rapportant à l'analyse qualitative, alors que la seconde est constituée par les tableaux de M. Szeller donnant sous une forme concise un aperçu des réactions interprétées dans la partie I et de la marche à suivre dans leur application à la recherche qualitative. M. Miłobędzki expose la matière en trois subdivisions dont la première présente des considérations générales, la deuxième traite des métaux, la troisième des métalloïdes. La première partie donne, comme introduction, le système périodique des corps simples qui, bien qu'il ne soit pas présenté de la manière habituelle, n'en est pas moins clair. Suivent des généralités sur l'eau, l'oxygène, les acides, les bases et les sels, l'explication des diverses opérations chimiques, la division de l'analyse qualitative, et le plan que l'on suivra dans l'ouvrage. — Dans la deuxième partie, il signale les propriétés des métaux, la manière de se comporter de leurs composés lors des essais par voie sèche, puis leurs réactions en solution aqueuse. Cet exposé est introduit par un tableau mettant en évidence la division des cations en groupes analytiques et répondant en somme aux méthodes de séparation courantes.

Dans le premier groupe (réactif  $HCl$ ) l'auteur range  $Ag$ ,  $Hg$ ,  $Pb$ , dans le deuxième (réactif  $H_2S$ ) :  $Hg$ ,  $Pb$ ,  $Bi$ ,  $Cu$ ,  $Cd$ ;  $As$ ,  $Sb$ ,  $Sn$ ; dans le troisième [réactif  $(NH_4)_2S$ ] :  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Cr$ ,  $Al$ ,  $Zn$ ; dans le quatrième [réactif  $(NH_4)_2CO_3 + NH_4Cl$ ] :  $Ba$ ,  $Sr$ ,  $Ca$ ; dans le cinquième :  $Mg$ ; dans le sixième :  $Na$ ,  $K$ ,  $NH_4^+$ . En premier lieu, il donne toutes les réactions des divers métaux et de leurs cations, et ajoute, à la fin de chaque chapitre, un court aperçu des réactions caractéristiques de l'élément en question. Après chaque groupe analytique des éléments se trouve décrite leur séparation au sein de la classe en question, puis, dans le chapitre qui suit, leur séparation d'avec les éléments des classes précédentes. La deuxième partie est terminée par un chapitre relatif à la recherche systématique de tous les cations mentionnés. Les divers chapitres relatifs aux métaux comprennent, en outre, les métaux considérés comme moins courants, tels que l'or, le platine, le molybdène, le tungstène, l'uranium, le vanadium, le titane, le cérium, le thorium, les métaux des terres rares, etc. — La troisième partie de l'ouvrage, traitant des métalloïdes, est également précédée d'un tableau indiquant la division des anions. L'auteur recommande de faire les trois essais préalables suivants :

a) de distiller une partie de la prise d'essai acidulée par l'acide acétique et de faire passer les gaz mis en liberté d'une part dans une solution d'iodure de potassium, d'autre part, dans une solution d'azotate d'argent;

b) de faire réagir une autre prise d'essai d'une part sur une solution saturée de sulfate d'argent, d'autre part, sur la mixture magnésienne.

Quant aux anions, il les divise en quatre groupes. Dans le premier il range ceux qui donnent des précipités avec l'azotate de strontium ( $Po_4'''$ ,  $AsO_4'''$ ,  $HPO_4''$ ,  $AsO_3'''$  [les deux derniers après oxydation],  $SO_4''$ ,  $CO_3''$ , les ions tartrique et oxalique,  $F'$ ,  $BO_2'$ ); dans le deuxième groupe il met les anions précipitant par l'azotate de zinc ( $BO_3'$ ,  $S''$ ,  $CN'$ ,  $FeCl_6'''$ ,  $FeCl_6''$ ); dans le troisième, ceux qui précipitent par l'azotate d'argent ( $Cl'$ ,  $Br'$ ,  $I'$ ,  $S_2O_3''$ ,  $CNS'$ ); dans le dernier, enfin, ceux qui s'étaient montrés passifs vis-à-vis des réactifs mentionnés jusqu'ici ( $ClO_3'$ , l'ion acétique,  $NO_3'$ ). Dans cette partie, l'auteur signale les propriétés des corps simples dont dérivent les dits anions, ainsi que les caractères des acides correspondants. Ici encore, il traite avec beaucoup de soin les essais par voie sèche et les essais préliminaires, et présente, chez tous les anions, leur recherche par voie humide d'une manière détaillée. Il esquisse en outre les possibilités de leur séparation et de leur recherche dans les mélanges. Les derniers chapitres sont consacrés aux acides silicique et fluosilicique. Suit un tableau indiquant la solubilité des sels à cations et anions courants. Le livre est terminé par un index alphabétique très détaillé.

Les tableaux de M. Szeller résument d'une façon très claire d'abord les essais préliminaires et les réactions par voie sèche. Suivent ensuite des tableaux relatifs aux réactions des métaux (cations), leur séparation dans les diverses classes, la séparation systématique des cations en général en tenant compte de la modification du mode opératoire dans le troisième groupe si l'on est en présence des phosphates, des oxalates, des vanadates. Les réactions des anions, elles aussi, sont résumées dans des tableaux. L'auteur y ajoute la marche systématique pour la recherche des anions suivant les faits donnés par M. Miłobędzki dans la première partie du livre.

Le livre des auteurs est un Cours d'analyse qualitative de haute valeur scientifique et pédagogique, qui sera certainement apprécié non seulement par la jeunesse étudiante des hautes écoles polonaises, mais en général par tous les chimistes de Pologne. Au point de vue typographique il mérite également tous les éloges.

Nous ne saurions mieux terminer ce compte rendu qu'en félicitant les auteurs d'un ouvrage si réussi et appelé à rendre de si précieux services aux chimistes polonais.

O. Tomiček.

# THE ELECTROKINETIC POTENTIAL $\zeta$ ON A CERAMIC DIAPHRAGM AND ON A PARCHMENT PAPER MEMBRANE MEASURED BY THE METHOD OF STREAMING POTENTIALS<sup>1)</sup>

by J. BABOROVSKÝ and B. BURGL.

Baborovský's<sup>2)</sup> method of estimating hydration of ions being based on the measurement of *electrolytic* water transport in an apparatus the cathode and anode parts of which have to be separated from each other by a parchment membrane requires this membrane to be characterized *electro-osmotically*. However, the concentration changes of the electrolyte around the electrodes arise generally not only *electrolytically* (ions of the electrolyte being discharged on the electrodes, transported within the solution and carrying water of hydration with them), but also *electro-osmotically*, the electrolysis taking place in presence of a membrane. Because the amount of the electrolytic water transport, and thus the hydration of ions, is estimated from the change of concentration of the electrolyte around the electrodes, it is important in this method to know, which part of the total transport of the electrolyte and of the solvent is caused by *electro-osmosis*.

From Helmholtz's<sup>3)</sup> and Perrin's<sup>4)</sup> theory of electro-osmosis it follows that the volume of liquid  $v$  transferred electro-osmotically by a definite diaphragm in unit time is given by

$$v = \frac{\zeta D E q}{4 \pi \eta l}, \quad (1)$$

$\zeta$  being the *electrokinetic potential* of the membrane considered,  $E/l$  the external potential gradient between the electrodes placed on both

<sup>1)</sup> This research will be published extensively in Czech in the *Sborník* of the *Societas Scientiarum Moravica*, Brno, Vol. 1931.

<sup>2)</sup> See e. g. J. Baborovský: *Z. physikal. Chem.* 1927, 129, 129.

<sup>3)</sup> H. v. Helmholtz: *Ann. Physik* 1879, 7, 337; *Gesammelte Abhandl.* 1882, I, 855.

<sup>4)</sup> J. Perrin: *J. Chim. phys.* 1904, 2, 601.

sides of the diaphragm of the thickness  $l$ ,  $D$  the dielectric constant of the liquid,  $\eta$  its viscosity,  $q$  the effective section of the membrane and  $\pi$  Ludolf's number. Substituting for  $E$  by Ohm's law

$$E = i \frac{l}{\pi \cdot \eta \cdot \kappa},$$

where  $i$  is the current and  $\kappa$  the specific conductivity of the liquid in the pores of the diaphragm,

$$\nu = \frac{\zeta D i}{4 \pi \eta \kappa}. \quad (2)$$

Given the quality and concentration of the electrolyte, the amount of the electro-osmotic transport of the liquid in the apparatus considered depends solely on the electrokinetic potential  $\zeta$  of the parchment membrane, the experimental determination of which was aimed at in this research.

To this end we have not used, however, the direct electro-osmotic method following from equations (1) or (2), because the electro-osmotic transport of the given solution is accompanied and eventually masked by the electrolytic transference of the liquid. For this reason we followed rather the inverse electrokinetic phenomenon of the "streaming potentials" more difficult experimentally, but giving for  $\zeta$  values free from error caused by the electrolytic transport of the liquid. If a liquid is driven mechanically by a definite excess pressure  $p$  through a diaphragm, an electric potential difference, the *streaming potential*,  $H$ , is set up between electrodes placed on both sides of it, which is given after Helmholtz by

$$H = \frac{\zeta D p}{4 \pi \eta \kappa}, \quad (3)$$

the symbols on the right having the same meaning as before. The identity<sup>5)</sup> of the electrokinetic potential  $\zeta$  in both electrokinetic phenomena considered was proved by Saxén,<sup>6)</sup> who determined both  $\nu$  and  $H$  in the same apparatus with a clay diaphragm having confirmed experimentally the relation

$$\frac{\nu}{i} = \frac{H}{p} \quad (4)$$

deduced from the equations (2) and (3).

<sup>5)</sup> See N. Thon: *Z. physikal. Chem.* (A), 1930, 147, 147.

<sup>6)</sup> U. Saxén: *Ann. Physik* 1892, 47, 46.

Experimental difficulties in determining  $\zeta$  on a parchment membrane by the method of streaming potentials have compelled us to measure this quantity first on a ceramic diaphragm in order to acquire the necessary experience with a better defined and reproducible membrane having a considerably larger electrokinetic potential. A diaphragm made from Prof. König's filtering mass,  $P_{261}$ , of the Berlin Porcelain Manufacture was used.

The *apparatus* must permit the simultaneous determination of the streaming potential,  $H$ , on the boundary considered, the excess pressure,  $p$ , under which the liquid is pressed through the membrane, and the specific conductivity  $\kappa$  of the system: diaphragm + liquid. The liquid contained in a hermetically closed Woulfe's bottle of about one litre capacity was pressed through the diaphragm by means of compressed air from a tank with a capacity of about 50 litres. The *excess pressure* of the air was measured by an open mercury manometer. The *streaming potential* was determined by the usual Poggendorff's method using reversible *decinormal calomel electrodes* attached to both sides of the diaphragm by means of bridges filled with a decinormal solution of potassium chloride containing 2% of agar-agar. Because of the high internal resistance of this arrangement Dolezalek's<sup>7)</sup> *binant* electrometer was used as zero instrument. The auxiliary potential difference necessary for both halves of the electrometer needle was supplied by a battery of water cells according to Herweg.<sup>8)</sup> The value of streaming potentials varied in our measurements between 0.5 and 560 millivolts; the binant electrometer was thus convenient because of the direct proportionality between the auxiliary potential difference and the deflection of the needle. The electrometer could be calibrated by means of a proper key by a Weston cell. The potential differences were measured twice, the second time after commutation. Both the key and the commutator were made of ceresine in order to insulate perfectly. The middle cell of the auxiliary battery as well as one of the binants of the electrometer were earthed during the measurement.

The diaphragm investigated was cemented between flanges of both parts of a conveniently constructed glass apparatus,<sup>9)</sup> both sides of the diaphragm being in contact with perforated platinum electrodes which enabled us to measure the *specific conductivity* of the liquid in the capillary pores of the diaphragm which, as proved

<sup>7)</sup> F. Dolezalek: *Ann. Physik* 1908, 26, 312.

<sup>8)</sup> J. Herweg: *Physikal. Z.* 1906, 7, 663.

<sup>9)</sup> For description and illustration of the apparatus see the *Sborník* I. c.

theoretically by Smoluchowski,<sup>10)</sup> must be greater (because of electrokinetic phenomena) than the conductivity measured usually in conductivity vessels and had to be measured therefore directly in the apparatus for measuring streaming potentials in the presence of the diaphragm examined.

The equations (1), (2) and (3) are derived from the suppositions, that 1. the liquid is streaming through *capillaries* and 2. that this streaming is strictly *laminar*. The radius of the capillaries must not be therefore too large, because then the streaming would not be laminar. However, the capillaries must not be too narrow, in order that the thickness of the electric double layer in the interface considered might be neglected in comparison with the radius of the capillary. Illig and Schönfeldt<sup>11)</sup> have found recently that the values of  $\zeta$  determined by the electro-osmotic method on ceramic diaphragms prepared from the same raw material, but having different pores, fall with the increasing radius of the pores. Freundlich<sup>12)</sup> thinks that in these experiments the thickness of the electric double layer was already a considerable fraction of the small diameter of the pores. Because the electrokinetic potential depends further also on the quality of the diaphragm investigated, we thought it very important to characterize the diaphragm 1. *chemically* and 2. *hydrodynamically*, before its *electrokinetic* properties may be studied.

From the *chemical properties* of our ceramic diaphragm we investigated first the proportion of its main constituents, silica and alumina, in order that we may compare the values of electrokinetic potential found by us with the values determined by other authors (eventually by other methods) on other ceramic diaphragms. The dried membrane contained: 49.5%  $SiO_2$ , 49.8%  $Al_2O_3$ , 0.4%  $CaO$  and traces of  $Fe_2O_3$  and  $TiO_2$ . The membrane is thus made of pure ceramic raw materials without any addition of soluble salts. Alkalies are not present and the diaphragm was proved by special experiments to be *practically insoluble* in water. This is important for our research, because already slight quantities of electrolytes, e. g. potassium chloride, have a considerable influence on the value of  $\zeta$ . Despite of its practical insolubility the membrane was washed before every measurement by sucking through it about one liter of water or of the liquid used in the measurement.

<sup>10)</sup> M. v. Smoluchowski: *Physikal. Z.* 1905, 6, 529.

<sup>11)</sup> K. Illig and N. Schönfeldt: *Wiss. Veröff. Siemens-Konz.* 1928, 7, 294, 301.

<sup>12)</sup> H. Freundlich: *Kapillarchemie*, I. Band, p. 339, Leipzig 1930.

*Hydrodynamic properties.* In order that Helmholtz's equations may be valid the streaming of a liquid through the diaphragm must follow Poiseuille's law. This is fulfilled for our diaphragm within limits of the experimental error and of the excess pressure used in measuring the streaming potentials on it, as shown in Table 1. We measured the time,  $t$ , (in seconds) necessary at a given excess pressure,  $p$ , (in mms of mercury) for the meniscus of water driven through the diaphragm to travel between two marks in a capillary connected to our apparatus for measuring the streaming potentials. This time should be, according to Poiseuille's law, inversely proportional to the excess pressure, and thus the product of both quantities must be constant at different excess pressures.

Table 1.

## Membrane No. 9.

$p$	27·3	47·8	71·4	96·2	69·5	45·2	18·0
$t$	21·5	12·1	8·0	5·9	8·2	12·7 <sub>5</sub>	32·4
$p \cdot t$	584·3	578·4	571·2	567·7	569·9	576·2	583·2

Mean value: 575·8.

It is thus admissible to calculate the electrokinetic potential from equation (3). However, its numerical value will depend also on the radius of the pores of the diaphragm which as well as their number was determined by Marshall's<sup>13)</sup> method based on a theory of Bjerrum and Manegold.<sup>14)</sup> On the simplest supposition, that the diaphragm considered, of thickness  $l$ , contains  $n$  capillaries of a circular section and radius,  $r$ , all running vertically to the surface of the diaphragm consisting of insulating material, the radius of the capillaries is given, according to Marshall, by

$$r = \sqrt[3]{8K \frac{l}{q}} \quad (5)$$

and the number of pores

$$n = \frac{\left(\frac{q}{l}\right)^2 \cdot l}{8\pi \cdot K}, \quad (6)$$

where  $\frac{l}{q}$  is the resistance capacity of the diaphragm, determined by calibrating the membrane with an electrolyte of known conductivity

<sup>13)</sup> C. E. Marshall: *J. S. C. I. (Transactions)* 1929, 48, 373.<sup>14)</sup> N. Bjerrum and E. Manegold: *Kolloid-Z.* 1927, 43, 5.

which would bring its electrokinetic potential to zero. The quantity  $K$  in (5) and (6) is given by

$$K = \frac{V \cdot \eta}{p} \quad (7)$$

and is really the volume,  $V$ , in  $c.c.s$  of the liquid of viscosity,  $\eta$ , pressed through the diaphragm in unit time under the excess pressure,  $p$ , if Poiseuille's law is applicable.

Putting  $V'$  for the volume of water between both marks in the calibrated capillary we may write instead of  $V$  in (7)

$$V' = \frac{V}{t}, \text{ and therefore } K = \frac{V' \cdot \eta}{p \cdot t}. \quad (8)$$

Using our values of  $V' = 0.491 \text{ cc}$  and of  $p \cdot t = 575.8$  (mean value from Table 1), the pressure being expressed in absolute units, and putting  $\eta_{H_2O} = 0.01 \text{ gr/cm sec.}$  we obtain

$$K = \frac{0.491 \cdot 0.01}{57.58 \cdot 981 \cdot 13.55} = 6.41_5 \cdot 10^{-9}.$$

With our membrane of thickness  $l = 0.31 \text{ cm}$   $l/q$  was found by means of  $n/10 K/l$  to be  $0.215 \text{ cm}^{-1}$ , and therefore  $q/l = 4.642$ , so that

$$r = \sqrt[8]{8 \times 6.41_5 \cdot 10^{-9}} \times 0.215 = 0.00010_5 \text{ cm} = 1.0_5 \mu$$

and

$$n = \frac{4.642^2 \cdot 0.31}{8 \times 3.142 \times 6.41_5 \cdot 10^{-9}} = 4.14 \cdot 10^7.$$

The *electrokinetic properties* of the ceramic diaphragm thus characterized were then determined first in presence of redistilled water (the mean specific conductivity of which was  $2.5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), then in presence of dilute solutions of potassium chloride prepared by diluting a standard decinormal solution with the redistilled water, their concentrations being given in the first column of Table 3. Before quantitative measurements were made we determined the *sign of the electrokinetic potential on the interface considered as negative*, because the calomel electrode connected by means of an agar-agar bridge *behind* the diaphragm (in the direction of the stream) acquires a positive charge when the liquid is flowing, which is in complete accord with Coehn's<sup>15)</sup> rule.

According to equation (3) the streaming potential,  $H$ , is for a given system diaphragm-liquid a function of the hydrostatic excess pressure  $p$  only, being directly proportional to it. The quantity  $H/p$  should

<sup>15)</sup> A. Coehn: *Ann. Physik* 1898, 64, 217.

thus remain constant at different values of  $p$ . Contrary to this, however, Kruyt and van der Willigen,<sup>16)</sup> as well as Lachs and Biczyk<sup>17)</sup> found with potassium chloride solutions pressed through capillaries of Jena glass that the quantity  $H/p$  falls with increasing pressure, whereas Ettisch and Zwanzig<sup>18)</sup> found an increase of streaming potentials with increasing pressure, when driving  $10^{-2}$ -normal solutions of sodium chloride in mixtures of water and alcohols through glass capillaries. However, H. B. Bull and R. A. Gortner<sup>19)</sup> found recently that the streaming potential measured on the boundary of a cellulose diaphragm and a  $1 \cdot 10^{-4}$ -normal solution of sodium chloride is directly proportional to the excess pressure used, in accordance with Helmholtz's theory. Schönfeldt<sup>20)</sup> made similar measurements on a ceramic diaphragm using the electro-osmotic method. According to equation (2) the quantity  $v/i$  (corresponding to  $H/p$ ) should be constant for different values of current  $i$ . Schönfeldt finds, however, that it increases with the current. On the contrary, the results of Velišek and Vašíček<sup>21)</sup> on a kaolin diaphragm with water and solutions of potassium chloride are in agreement with Helmholtz's theory. These conflicting statements, contradicting partly also Helmholtz's theory, induced us to determine experimentally for our diaphragm the dependence of the streaming potential on the excess pressure, this being necessary also for calculating the electrokinetic potential on the boundary considered. The measurements<sup>22)</sup> were made between excess pressures  $0 \cdot 83$  and  $8 \cdot 43$  cms of mercury (thus in a region where Poiseuille's law is valid) in presence of water as well as of potassium chloride solutions. The streaming potential found for the interfaces considered and recalculated for a pressure of  $1$  cm of mercury remained constant (within  $\pm 2\%$ ) at different pressures. The straight line representing the dependence of  $H$  on  $p$  points to the origin of the coordinates, and thus  $p = 0$ , when  $H = 0$ . If the liquid is in rest, the calomel electrodes connected against each other show no potential difference; when the electrodes are carefully prepared the results of our measurements are not disturbed by polarisation of the electrodes.

<sup>16)</sup> H. R. Kruyt and P. C. van der Willigen: *Kolloid-Z.* 1928, 45, 307.

<sup>17)</sup> H. Lachs and J. Biczyk: *Z. physikal. Chem. (A)* 1930, 148, 441.

<sup>18)</sup> G. Ettisch and A. Zwanzig: *Ibid.* 147, 151.

<sup>19)</sup> H. B. Bull and R. A. Gortner: *J. Physical Chem.* 1931, 35, 309.

<sup>20)</sup> N. Schönfeldt: *Wiss. Veröff. Siemens-Konz.* 1929, 8, II, 97.

<sup>21)</sup> J. Velišek and A. Vašíček: *Sborník České vys. školy techn. v Brně* 1930, Vol. 5, Paper 19.

<sup>22)</sup> Tables and graphical representation see *Sborník*, I. c.

We are thus entitled to calculate from our measured values of the streaming potential the electrokinetic potential  $\zeta$  on the boundary considered according to equation (3), from which

$$\zeta = \frac{H}{p} \cdot \alpha \cdot \frac{4\pi\eta}{D}. \quad (9)$$

The results of our measurements concerning the boundary: diaphragm-water are summarized in Table 2; as to the boundary: diaphragm — potassium chloride solutions of concentration  $c$  in Table 3.

Table 2.

The electrokinetic potential on the boundary: diaphragm-water.

$$\zeta = \frac{H}{p} \cdot \alpha \cdot 105.9 \cdot 10^8 \text{ millivolts.}$$

Diaphragm No.	$p$	$H$	$\frac{H}{p}$	$\left[ \frac{H}{p} \right]$	$\alpha \cdot 10^8$	$\left[ \frac{H}{p} \right] \cdot \alpha \cdot 10^8$	$\zeta$
5	0.83	51.7	62.3	62.2	4.77	296	31.3
	1.59	96.3	60.6				
	3.30	207.4	62.8				
	4.28	269.8	63.0				
7	2.88	218.3	75.8	75.1	4.13	310	32.8
	4.41	332.4	75.4				
	5.30	392.0	74.0				
	1.76	82.2	46.7				
8	2.80	132.6	47.4	47.1	5.84	275	29.1
	3.64	169.6	46.6				
	4.00	190.6	47.7				
				Mean value:		294	31.1

The quantity  $\alpha$  in both tables is the specific conductance of the liquid increased by electrokinetic phenomena within the capillaries of the diaphragm. For this reason it was measured simultaneously with the streaming potentials, beginning always with redistilled water and passing then to potassium chloride solutions of increasing concentration. Only after having finished these measurements at the highest concentration ( $1 \cdot 10^{-2}$ -normal  $KCl$ ) the resistance capacity of the system: diaphragm + liquid was measured. As the calibrating electrolyte a 0.1-normal solution of potassium chloride was used. That it reduces the value of the surface conductivity to zero was ascertained

in the following manner: We measured in ordinary conductivity vessels also the specific conductivity of the liquid (redistilled water as well as potassium chloride solutions) "in bulk",  $\kappa_0$  (see the fifth column of Table 3). Following the dependence of the ratio  $\frac{\kappa}{\kappa_0}$  (the seventh column of the same table) on the concentration of potassium chloride we found that for the 0·1-normal solution of potassium chloride the numerical value of this ratio differs from unity only within the limits of experimental error: the solution of the given concentration can thus be used as calibrating electrolyte. (Table 3 see p. 572.)

As to the constants in Helmholtz's equation we used the values  $D_{H_2O} = 80^{23})$  and  $\eta_{H_2O, 20^\circ} = 0·01004^{24}) = 0·01 \text{ gr/cm. seg.}$  However, the strong electric field influences according to Herweg<sup>25)</sup> the value of the dielectric constant, but we know practically nothing about the strength of this electric field in the interface, because the thickness of the electric double layer is not known.<sup>26)</sup> If it is *diffuse*, as Gouye<sup>27)</sup> supposes, its thickness is probably such that the potential difference between both its layers does not cause a field capable of reducing appreciably the value of the dielectric constant of water. It is also doubtful, whether the viscosity of the liquid in the electric double layer is the same as that of the liquid in bulk.<sup>28)</sup> The dielectric constant of *potassium chloride solutions* in about our concentration range was measured by Pechhold<sup>29)</sup> using Fürth's<sup>30)</sup> method. The maximal deviations from  $D_{H_2O}$  are about 2·5%, and thus we put the dielectric constant of potassium chloride solutions equal to that of water, also because the concentration of the solution in the surface of the solid phase to which the dielectric constant refers is different from that in the bulk of the solution and really unknown. The viscosity of the potassium chloride solutions was also put equal to that of water. Expressing  $H$  of equation (9) in millivolts and the other quantities in absolute units we calculated the electrokinetic potential for the boundary: diaphragm-water (Table 2), as well as for the bound-

<sup>23)</sup> See e. g. the report of O. Blüh: *Physikal. Z.* 1926, 27, 226.

<sup>24)</sup> Landolt-Börnstein: I. *Ergänzungsband* 1927, p. 83.

<sup>25)</sup> J. Herweg: *Z. Physik*. 1920, 3, 36.

<sup>26)</sup> See H. Freundlich: *Kapillarchemie*, I. Band p. 360; H. Reichardt: *Z. physikal. Chem. (A)* 1931, 154, 337 and J. W. McBain and R. DuBois: *Z. Elektrochem.* 1931, 37, 651.

<sup>27)</sup> A. Gouy: *J. de Physique* 1910, (4), 9, 457.

<sup>28)</sup> See H. Reichardt: I. c.

<sup>29)</sup> R. Pechhold: *Ann. Physik.* 1927, (4), 83, 427.

<sup>30)</sup> R. Fürth: *Z. Physik* 1927, 44, 256.

Table 3.

The electrokinetic potential  $\zeta$  on the boundary: diaphragm-solutions of potassium chloride.

	$\zeta$	$H$	$\frac{H}{p}$	$\chi_e$	$\chi$	$\frac{\chi}{\chi_e}$	$H$	$\frac{H}{p}$
Redistilled water								
1.76	82.2							
2.80	132.6							
3.64	169.6	47.1	$2.6_1 \cdot 10^{-6}$		$5.8_4 \cdot 10^{-6}$	$2.24_1$	$275.10^{-6}$	$29.1$
4.00	190.6							
5. $10^{-5}$ -n.	3.66	64.4 <sub>0</sub>	17.60	$9.6_0 \cdot 10^{-6}$	$1.40_1 \cdot 10^{-5}$	$1.44_6$	$247.10^{-6}$	$26.2$
1. $10^{-4}$ -n.	3.84	33.3 <sub>5</sub>	868	$1.77_3 \cdot 10^{-5}$	$2.47_7 \cdot 10^{-5}$	$1.39_7$	$215.10^{-6}$	$22.8$
5. $10^{-4}$ -n.	7.41	15.9 <sub>9</sub>	215 <sub>8</sub>	$6.89_5 \cdot 10^{-5}$	$8.25_8 \cdot 10^{-5}$	$1.19_8$	$178.10^{-6}$	$18.9$
1. $10^{-3}$ -n.	9.05	8.88 <sub>4</sub>	0.98 <sub>2</sub>	$1.352 \cdot 10^{-4}$	$1.497 \cdot 10^{-4}$	$1.10_8$	$147.10^{-6}$	$15.6$
2.5. $10^{-3}$ -n.	9.13	2.8 <sub>12</sub>	0.30 <sub>8</sub>	$3.157 \cdot 10^{-4}$	$3.472 \cdot 10^{-4}$	$1.09_0$	$107.10^{-6}$	$11.3$
5. $10^{-3}$ -n.	9.26	1.37 <sub>6</sub>	0.14 <sub>9</sub>	$6.004 \cdot 10^{-4}$	$6.606 \cdot 10^{-4}$	$1.10_6$	$98.10^{-6}$	$10.4$
7.5. $10^{-3}$ -n.	12.25	0.80 <sub>1</sub>	0.065	$8.823 \cdot 10^{-4}$	$9.580 \cdot 10^{-4}$	$1.08_6$	$63.10^{-6}$	$6.6$
1. $10^{-2}$ -n.	13.18	0.57 <sub>0</sub>	0.043	$1.140 \cdot 10^{-3}$	$1.250 \cdot 10^{-3}$	$1.09_6$	$54.10^{-6}$	$5.7_2$
1. $10^{-1}$ -n.	—	—	—	$1.059 \cdot 10^{-2}$	$1.077 \cdot 10^{-2}$	$1.01_7$	—	—

ary: diaphragm solution of potassium chloride (Table 3) from the equation

$$\zeta = \frac{H}{P} \cdot \times \cdot 105.9 \cdot 10^3 \text{ millivolts.} \quad (10)$$

For three different specimens of the ceramic diaphragm  $P_{26b}$  we found with redistilled water  $\zeta = -31.3$ ,  $-32.8$  and  $-29.1$  millivolts respectively. It is interesting that the smallest value refers to the system with the highest specific conductivity, and vice versa. The same was already pointed out by H. Lachs and J. Biczky.<sup>31)</sup> The electrokinetic potential falls continuously with increasing concentration (see Table 3), because the value of streaming potential falls rapidly too. With a  $1 \cdot 10^{-2}$ -normal solution its value is  $-5.7$  millivolts being on the verge of experimental error. (The streaming potential is at this concentration and a pressure of  $13.18 \text{ cms}$  of mercury even only  $0.57$  millivolt.) Measurements with solutions of higher concentration were not possible. The rapid increase of the electrokinetic potential begins at about  $1 \cdot 10^{-3}$ -normal concentration and is most considerable at greatest dilutions. As the ratio  $\frac{x}{x_0}$  begins to increase rapidly at about the same concentration of potassium chloride, it is apparent that the higher conductivity of the potassium chloride solutions in the capillary spaces of our ceramic diaphragm found by us is actually caused by electrokinetic phenomena coming into play more pronouncedly only at the low concentration mentioned. The curve representing the dependence of the electrokinetic potential on the concentration of potassium chloride solutions has no maximum in the investigated range of concentration and is clearly different from a linear one.

As far as we know no measurements of electrokinetic potential were made as yet on a ceramic diaphragm by the method of streaming potentials; however,  $\zeta$  was measured recently electro-osmotically by Schönfeldt,<sup>32)</sup> working with a ceramic diaphragm  $P_{10}$  of the Berlin Porcelain Manufactory containing according to the manufacturer  $53\%$   $SiO_2$  and  $46\%$   $Al_2O_3$ . Because his and our diaphragms are chemically not much different, our values of  $\zeta$  can be compared directly with his values as far as they refer to the same concentration of potassium chloride. (Schönfeldt's solutions contained  $0.1$  to  $1\%$  of the electrolyte).

<sup>31)</sup> H. Lachs and J. Biczky: I. c.

<sup>32)</sup> N. Schönfeldt: *Z. Elektrochem.* 1931, 37, 734.

Schönfeldt's curve of dependence of  $\zeta$  on concentration has substantially the same course as our curve having with all electrolytes investigated no maximum in the studied concentration range, and especially for potassium chloride solutions it differs markedly from a straight line. Considering the hydrodynamic properties of both diaphragms we can compare Schönfeldt's and our values of  $\zeta$  even quantitatively. According to Prausnitz<sup>33)</sup> the diameter of pores of the diaphragma  $P_{10}$  is  $1.2 \mu$ . Because our diaphragm has pores of nearly double this size, our value of  $\zeta$  should be considerably lower according to Illig and Schönfeldt.<sup>34)</sup> This is actually the case in the whole range of concentrations of potassium chloride, where the measurements can be directly compared. E. g., for a solution containing  $0.1\%$   $KCl$  (about  $1.3 \cdot 10^{-3}$ -normal) Schönfeldt found  $\zeta = -32.7$  millivolts, whereas an interpolation of our values from Table 3 gives about  $-15$  millivolts.

Having tested our apparatus on a ceramic diaphragma we proceeded to measure the electrokinetic properties of a parchment paper membrane. The paper used has a thickness of about  $0.10$  to  $0.12$  mms and a low ash content; before use it was leached out with distilled water for several days. Because it is, at low excess pressures, practically impermeable to water, and at high excess pressures the streaming of liquid through the membrane ceases to be laminar, we had to prepare the membrane *mechanically* in order that it might be permeable to water also at lower hydrostatic excess pressures. At first we applied therefore to the parchment paper a procedure used by Briggs<sup>35)</sup> in measuring the electrokinetic potential  $\zeta$  on a cellulose diaphragm by the method of streaming potentials. To this end we altered his apparatus using reversible calomel electrodes, in order to avoid the galvanic polarization of metallic electrodes, and prepared the parchment membrane for the final measurements in the following manner: 15 to 30 circular pieces of parchment paper perforated finely by a bundle of narrow needles were put on each other, placed between two perforated platinum electrodes for measuring the specific conductivity of the system, and the whole was cemented between flanges of the glass apparatus for measuring the streaming potentials. Through the membrane thus prepared redistilled water was sucked by means of a water vacuum pump mainly to remove air bubbles

<sup>33)</sup> P. H. Prausnitz and J. Reitstötter: *Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse in Flüssigkeiten*, p. 84; Dresden and Leipzig 1931.

<sup>34)</sup> K. Illig and N. Schönfeldt: I. c.

<sup>35)</sup> D. R. Briggs: *J. Physical Chem.* 1928, 32, 641, 1646.

which would otherwise remain between the separate circles of parchment paper.

To measure the streaming potentials redistilled water was pressed through the parchment membrane under an excess pressure of 1 to 20 cms of mercury. The velocity of flow of water was found always lower with this membrane than with the ceramic diaphragm at equal pressures, falling besides this with time. Similar observations on a parchment membrane are mentioned already by Bigelow<sup>36)</sup> who comes to the conclusion, important to us, that Poiseuille's law is valid for the flow of a liquid through a parchment membrane despite of the fact, that from all investigated diaphragms the parchment membrane showed in this respect the greatest irregularities. Hydrodynamically the parchment membrane complies thus with Helmholtz's superposition and it is therefore possible to calculate its electrokinetic potential from the measured streaming potential according to equation (9).

However, in measuring the streaming potentials on the parchment membrane we came to a striking result. Though the redistilled water was driven through the diaphragm under different excess pressures, the calomel electrodes showed, when connected against each other, no potential difference which would be a function of the hydrostatic excess pressure. Because this cannot be due to a defect of the experimental arrangement, tested before in investigating the ceramic diaphragm, it must be logically concluded that *the streaming potential and thus also the electrokinetic potential on a parchment membrane has extremely low values.*<sup>37)</sup> Under given conditions a potential difference of 0·2<sub>5</sub> millivolts could be ascertained with the binant electrometer. The streaming potential measured on the boundary parchment paper — redistilled water corresponding to the maximal excess pressure of 20 cms of mercury must be thus *lower* than 0·2<sub>5</sub> millivolts. Because in the given instance the system: membrane + redistilled water had a specific conductivity  $\kappa = 1\cdot57 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ ,<sup>38)</sup> it follows from equation (10), that  $\zeta < \frac{0\cdot2}{20} \cdot 1\cdot57 \cdot 10^{-4} \cdot 105\cdot9 \cdot 10^8 < 0\cdot1_6$  millivolts.

<sup>36)</sup> S. L. Bigelow: *J. Amer. Chem. Soc.* 1907, 27, 1675.

<sup>37)</sup> See also G. H. Bishop, F. Urban and H. L. White: *J. Physical. Chem.* 1931, 35, 137.

<sup>38)</sup> All systems investigated (parchment membrane-redistilled water) showed throughout somewhat high values of specific conductivity. This can be explained by parchment paper having conductivity of its own. See F. Fairbrother: *J. Chem. Soc.* 1924, 125, 2495; also H. Remy: *Z. physikal. Chem.* 1925, 118, 161.

In other words, the electrokinetic potential measured on the described parchment membrane by the method of streaming potentials is lower than 0·2 millivolts. This is an extremely low value, and the parchment paper may be thus considered as a "neutral" diaphragm which does not acquire a noticeable charge in contact with a liquid phase and has therefore no marked electrokinetic properties. Because it may be expected from theory as well as from experimental results on other diaphragms and capillaries, that the electrokinetic potential of the parchment membrane will fall still more with increasing concentration of the electrolyte, we confined our experiments on the parchment membrane only to those with redistilled water. To increase the sensitivity of the electrometer still further in measuring the electrokinetic potential is of no consequence, because the calomel electrodes can be reproduced only within 0·2 millivolt, a potential difference which could be readily ascertained with our arrangement.

The electrokinetic properties of a parchment membrane were investigated, as far as we know only by Barrat and Harris<sup>39)</sup> and by Remy<sup>40)</sup>. The first two authors studied electro-osmosis on gelatin, agar-agar and parchment membranes in dependence on concentration of different electrolytes ( $c = 0\cdot001\text{-}n.$  to  $0\cdot1\text{-}n.$ ). They followed the volume changes caused around the electrodes by current flowing through the named diaphragms and found that the observed volume changes were much smaller with parchment paper than with other diaphragms, increasing with increasing concentration of the electrolyte. Remy is aware already that the volume changes observed around the electrodes ( $\Delta v$ ) in electrolyzing solutions of electrolytes (1  $F$  of electricity passing through the solution) in presence of the diaphragms investigated are caused by electro-osmosis according to equation (1), as well as by electrolytic transport. He determines thus experimentally the quantity  $\frac{\Delta v}{F}$ , which multiplied by the specific conductivity of the considered system: diaphragm + liquid gives the quantity  $\frac{\Delta v}{F} \cdot \kappa$ . This quantity must be proportional to the electrokinetic potential on the considered boundary in the instance, where the observed volume change  $\Delta v$  is caused by electro-osmosis. This is, however, not so in the instance of the parchment membrane, as Remy himself ascertains, because the numerical value of the quantity considered does not fall, but increases

<sup>39)</sup> J. O. W. Barrat and A. B. Harris: *Z. Elektrochem.* 1912, 18, 221.

<sup>40)</sup> See e.g. his monograph in *Fortschrifte d. Chemie, Physik u. phys. Chem.* 1927, Band 19, Heft 2.

with increasing concentration of the electrolyte. The electrokinetic potential of the parchment membrane should increase according to this with increasing concentration of the electrolyte, which is in direct contradiction with what is known on electro-osmosis. Thus the volume changes observed by Remy around the electrodes in the instance of the parchment membrane and dilute solutions of electrolytes are not caused solely by electro-osmosis. Remy, however, gives the quantity  $\frac{A v}{F} \cdot z$  of the diaphragms investigated also for pure water. Whereas, e. g., in the instance of Zsigmondy's membrane (which is typically electro-osmotic) he found for the quantity considered the value 23·74, the value for parchment membrane was 0·090. Because in the instance of pure water we cannot speak of its electrolytic transport, it is probable that the volume changes around the electrodes are caused only by electro-osmosis, and that thus the corresponding quantities  $\frac{A v}{F} \cdot z$  are directly proportional to the electrokinetic potential of the boundaries considered. The electrokinetic potential of a parchment membrane should thus have a low value. We do not forget thereby that Remy, as well as Barrat and Harris, used the electro-osmotic method which, in distinction from the method of streaming potentials, does not give accurate results with water or with very dilute solutions of electrolytes, and the results of which with more concentrated solutions of electrolytes are troubled by the electrolytic transference.

---

It follows from our investigation that parchment paper as a neutral diaphragm does not acquire an appreciable electric charge even in contact with pure water, and therefore does not show any marked electrokinetic properties, e. g. a noticeable electro-osmotic transport. This is an important result, for according to this statement Baborovský's method of determining the hydration of ions in a water solution of an electrolyte, by using in its electrolysis a parchment paper membrane for separating the catholyte from the anolyte, gives for the hydration of ions numerical values which need not to be corrected with respect to electro-osmosis at any concentration of the electrolyte which may come practically into consideration.

*Received November, 1931. Institute of theoretical and physical chemistry, Česká vysoká škola technická, Brno.*

---

## SUR LES BIS- $\beta$ -HALOGÉNOÉTHYL-AMINES

par V. PRELOG, G. DŘÍZA et V. HANOUSEK.

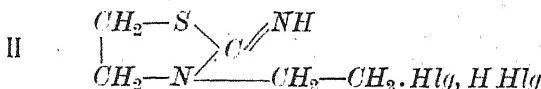
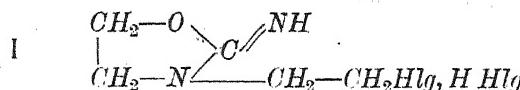
Les bis- $\beta$ -halogénoéthyl-amines sont des corps relativement peu étudiés. Le seul dérivé connu de cette série est la bis- $\beta$ -bromoéthyl-amine préparée sous forme de son bromhydrate par Gabriel et Eschenbach à partir de la bis- $\beta$ -phénoxyéthyl-amine.<sup>1)</sup>

Ces corps nous ayant intéressé comme matière première pour l'obtention des dérivés substitués de la pipéridine, nous avons préparé avec un bon rendement d'une part la bis- $\beta$ -bromoéthyl-amine déjà connue, d'autre part, la nouvelle bis- $\beta$ -chloroéthyl-amine par action des acides halogènhydriques correspondants sur la bis- $\beta$ -hydroxy-éthyl-amine, corps devenu aisément accessible de nos jours.

Après avoir isolé l'un et l'autre corps nous les avons caractérisé à l'état de leurs sels. Les bases libres ne sont pas stables, elles subissent des changements dont nous aurons bientôt l'occasion de rendre compte.

En supposant que les urées correspondantes sont plus stables que les bases libres nous avons tâché d'obtenir ces urées en faisant agir le cyanate de potassium sur les hydrohalogénures correspondants. Ces réactions nous ont fourni de beaux corps cristallisés qui cependant ne constituaient pas les urées attendues mais des produits de leur transposition, et possédaient les caractères des sels ammonium. Nous avons pu constater que ce sont des hydrohalogénures de bases de formule générale  $C_5H_9ON_2Hlg \cdot H Hlg$ .

Le comportement analogue du bromhydrate de  $\beta$ -bromoéthyl-amine, qui donne avec le cyanate de potassium le bromhydrate de 2-imino-oxazolidine,<sup>2)</sup> nous fait conclure que nos produits possèdent la constitution d'hydrohalogénures de 2-imino-3- $\beta$ -halogénoéthyl-oxazolidines (I):



Ils se comportent de manière singulière vis-à-vis des hydroxydes alcalins en solution alcoolique, comme nous l'expliquerons en détail dans notre prochaine communication. Par contre, ils résistent à l'action des acides halogènehydriques concentrés.

De manière analogue qu'avec le cyanate de potassium les hydrohalogénures de bis- $\beta$ -halogénoéthyl-amine réagissent avec le rhodanure de potassium en fournissant des hydrohalogénures de 2-imino-3- $\beta$ -halogénoéthyl-thiazolidines (II). Toutefois, ces thiazolidines sont beaucoup moins basiques que les oxazolidines correspondantes. Leur hydrohalogénures se dédoublent déjà en solutions aqueuses ou alcooliques pour donner la thiazolidine libre.

Nous avions, de plus, l'intention de préparer des dihalogéno-diéthylurées en passant par la bis- $\beta$ -hydroxyéthyl-urée. N'ayant pas réussi à obtenir cette dernière à l'état cristallisé, nous avons toutefois renoncé à étudier la question de plus près. Nous avons toujours pu établir que le produit amorphe était constitué par la bis- $\beta$ -hydroxyéthyl-urée, car il nous a été possible de le transformer en un dérivé dibenzoylé très facilement cristallisables.

### Partie expérimentale.

#### Bis- $\beta$ -hydroxyéthyl-amine.

Il a été préparé d'une part en fractionnant la triéthanolamine du commerce, d'autre part, d'après Knorr,<sup>3)</sup> par action d'oxyde d'éthylène sur une solution aqueuse d'ammoniaque.

On introduisait de l'oxyde d'éthylène gazeux, en refroidissant par un courant d'eau, dans 3 kg d'ammoniaque aqueuse (0.910) jusqu'à ce que le poids du mélange réactionnel eût augmenté de 500 gr. En opérant, le jour suivant, la distillation fractionnée dans les conditions signalées par Knorr, on a pu séparer la mono-, bis- et tri- $\beta$ -hydroxyéthyl-amine. On obtenait en moyenne 250 gr d'amine bis passant entre 167 et 169° sous 15 mm et donnant par solidification une masse blanche, cristallisée, de structure filamenteuse.

#### Bis- $\beta$ -chloroéthyl-amine.

*Chlorhydrate.* — Dans 290 gr de bis- $\beta$ -hydroxyéthyl-amine dissous dans 750 gr d'acide chlorhydrique ( $d = 1.19$ ) on fait passer, en refroidissant par un mélange réfrigérant, un courant de gaz chlorhydrique jusqu'à ce que le poids du liquide réactionnel accuse une augmentation de 270 gr. Le produit est chauffé, en tubes scellés,

d'abord une heure à 100—120°, puis deux heures à 180—200°. Le contenu des tubes est ensuite étendu par de l'eau, décoloré par de la carboraffine et évaporé, dans le vide, jusqu'à siccité. Le résidu sec cristallisé est dissous dans l'acétone chaude, et la solution filtrée est abandonnée à la cristallisation. Il se sépare de belles aiguilles de chlorhydrate de bis- $\beta$ -chloroéthyl-amine brut avec un rendement de 65% environ du rendement théorique. Si les eaux mères sont de nouveau saturées de gaz chlorhydrique et chauffées en tubes scellés, on peut obtenir une nouvelle portion de produit. Par une recristallisation dans l'acétone il se laisse purifier complètement et fond alors à 210° (non corr.). Pour l'analyse il a été séché à 110° dans le vide phosphorique.

Analyse:

Substance: 3·835 mgr,  $N_2$  0·274 cc (24°, 740 mm).

$C_4H_{10}NCl_3$  (178·2): Calculé  $N$  7·86%.

Trouvé  $N$  7·99%.

*Chloroplatinate.* — Une solution concentrée de chlorhydrate est additionnée d'acide chloroplatinique. Le produit cristallise en baguettes orangées, fondant, avec forte décomposition, à 224° (non corr.).

Analyse:

Substance: 14·280 mgr,  $Pt$  4·025 mgr.

$C_8H_{20}N_2Cl_{10}Pt$  (693·6): Calculé  $Pt$  28·15%.

Trouvé  $Pt$  28·18%.

*Picrate.* — Lorsqu'une solution concentrée de chlorhydrate est précipitée par du picrate de sodium, on obtient un produit huileux se prenant bientôt en des cristaux jaune d'or. Recristallisé dans l'alcool, le sel fond entre 111 et 112° (non corr.).

Analyse:

Substance: 5·955 mgr,  $N_2$  0·784 cc (23·5°, 742·5 mm).

$C_{10}H_{12}O_7N_4Cl_2$  (370·9): Calculé  $N$  15·10%.

Trouvé  $N$  14·81%.

### Bis- $\beta$ -bromoéthyl-amine.

*Bromhydrate.* — On dissout 200 gr de bis- $\beta$ -hydroxyéthyl-amine dans 800 gr d'acide bromhydrique, et l'on fait passer dans la solution refroidie 600 gr de gaz bromhydrique sec. Le liquide est chauffé en tubes scellés 2 heures de 100 à 120° puis 2 heures de 180 à 200°. Le mélange réactionnel, étendu d'eau et décoloré à la carboraffine, est évaporé à sec dans le vide. Le résidu cristallin, recristallisé dans

l'acétate d'éthyle, donne, avec un rendement de 65% environ, un produit fondant entre 202 et 204°. Une nouvelle saturation des eaux mères par du gaz bromhydrique etc. fournit une portion ultérieure de produit.

Avant d'être analysé, le corps a été purifié par une cristallisation dans le chloroforme, et séché dans le vide sulfurique.

#### Analyse:

Substance: 16·481 mgr,  $N_2$  0·617 cc (20°, 740·5 mm).

$C_4H_{10}NBr_3$  (311·7): Calculé N 4·49%.

Trouvé N 4·25%.

*Picrate.* — On l'obtient par le picrate de sodium. Recristallisé dans l'alcool, il fond à 127° (Gabriel indique 128°).

#### 2-Imino-3-β-chloroéthyl-oxazolidine.

*Chlorhydrate.* — 104 gr de chlorhydrate de bis-β-chloroéthyl dans 250 cc d'alcool sont additionnés à chaud d'une solution concentrée de 48 gr de cyanate de potassium, puis chauffés à reflux, pendant 1 heure, au bain-marie. Après refroidissement, le chlorure alcalin est séparé par essorage et lavé à l'alcool.

Le filtrat est évaporé à sec au bain-marie, le résidu sec cristallisé est repris par 200 cc d'alcool absolu bouillant et filtré de nouveau. Refroidie, la solution dépose de menus cristaux durs, fondant à 152°.

Des eaux mères on peut extraire une portion ultérieure de produit. Le rendement total en corps pur était de 69 gr (64% du rendement calculé).

#### Analyse du corps séché à 56° dans le vide phosphorique:

Substance: 6·265 mgr,  $N_2$  0·862 cc (25°, 736 mm).

$C_5H_{10}ON_2Cl_2$  (184·9): Calculé N 15·14%.

Trouvé N 15·26%.

*Chloroaurate.* — Le mélange d'une solution concentrée de chlorhydrate avec de l'acide chloroaurique sépare une huile qui ne tarde pas à se prendre en cristaux. Recristallisé dans l'eau chaude, le sel fond entre 101 et 102°.

#### Analyse (du sel séché sur $H_2SO_4$ ):

Substance: 9·694 mgr, Au 3·915 mgr.

$C_5H_{10}ON_2Cl_5Au$  (488·5): Calculé Au 40·37%.

Trouvé Au 40·39%.

*Chloroplatinate.* — Ce sel, assez soluble dans l'eau, se sépare à l'état de beaux cristaux orangés, fusibles à 178—179° (non corr.).

Analyse (après dessiccation dans le vide sulfurique):

Substance: 9·784 *mgr*, *Pt* 2·677 *mgr*.

$C_{10}H_{20}O_2N_4Cl_8Pt$  (706·8): Calculé *Pt* 27·60%.

Trouvé *Pt* 27·40%.

*Picrate.* — On précipite par le picrate de sodium une solution concentrée de chlorhydrate. L'huile déposée devient bientôt solide. Le produit fond entre 129—130° (non corr.) après recristallisation dans l'alcool.

Analyse (après dessiccation à 56° dans le vide phosphorique):

Substance: 6·459 *mgr*,  $N_2$  1·033 *cc* (16°, 743 *mm*).

0·2086 *gr*,  $AgCl$  0·0780 *gr*.

$C_{10}H_{12}O_8N_5Cl$  (377·4): Calculé *N* 18·55%, *Cl* 9·39%.

Trouvé *N* 18·47%, *Cl* 9·25%.

### 2-Imino-3- $\beta$ -bromoéthyl-oxazolidine.

*Bromhydrate.* — Préparation analogue à celle du chlorhydrate de 2-imino-3- $\beta$ -chloroéthyl-oxazolidine. A partir de 208 *gr* de bromhydrate de bis- $\beta$ -bromoéthyl-amine le rendement en produit à point de fusion constant de 161° (non corr.) était de 115 *gr*.

Analyse (du produit séché à 56° dans le vide phosphorique):

Substance: 8·340 *mgr*,  $N_2$  0·769 *cc* (20°, 734 *mm*),

0·1340 *gr*,  $AgBr$  0·1835 *gr*.

$C_5H_{10}ON_2Br_2$  (273·8): Calculé *N* 10·23%, *Br* 58·38%.

Trouvé *N* 10·37%, *Br* 58·28%.

*Picrate.* — On l'obtient par précipitation au moyen du picrate de sodium. Recristallisé dans l'alcool, le sel accuse le point de fusion constant de 120°.

Analyse (du produit séché à 50° dans le vide phosphorique):

Substance: 8·609 *mgr*,  $N_2$  1·225 *cc* (18°, 736 *mm*),

0·2283 *gr*,  $AgBr$  0·1020 *gr*.

$C_{11}H_{12}O_8N_5Br$  (421·9): Calculé *N* 16·60%, *Br* 18·95%.

Trouvé *N* 16·17%, *Br* 19·01%.

### 2-Imino-3- $\beta$ -chloroéthyl-thiazolidine.

On ajoute une solution concentrée de 9·7 *gr* de rhodanure de potassium à 17·8 *gr* de chlorhydrate de bis- $\beta$ -chloroéthyl-amine dissous

dans 100 cc d'alcool., et l'on chauffe 1 heure environ au bain-marie. Après refroidissement, le chlorure de potassium est écarté par essorage, le filtrat est évaporé à consistance sirupeuse puis précipité par de l'alcool. Le produit cristallisé est purifié par une nouvelle cristallisation dans l'eau chaude. Il fond entre 188 et 189° (non corr.).

D'après l'analyse, c'est la 2-imino- $\beta$ -chloroéthyl-thiazolidine libre.

Analyse (du corps séché à 56° dans le vide phosphorique):

Substance: 8·048 mgr, N<sub>2</sub> 1·220 cc (17·5°, 737 mm).

$C_5H_9N_2SCl$  (164·5): Calculé N 17·02%.

Trouvé N 17·27%.

*Picrate.* — Obtenu à partir de la thiazolidine et de l'acide picrique, puis recristallisé 2 fois dans l'alcool absolu, le sel fond constamment entre 143 et 144° (non corr.).

Analyse (du corps séché à 56° dans le vide phosphorique):

Substance: 5·512 mgr, N<sub>2</sub> 0·872 cc (21°, 748 mm).

$C_{11}H_{12}O_7N_5SCl$  (393·5): Calculé N 17·80%.

Trouvé N 18·07%.

### 2-Imino-3- $\beta$ -bromoéthyl-thiazolidine.

A 11·5 gr de bromhydrate de bis- $\beta$ -bromoéthyl-amine dissoute dans 50 cc d'alcool on ajoute une solution aqueuse concentrée de 3·7 gr de rhodanure de potassium. Le bromure alcalin séparé est écarté par essorage, le filtrat est concentré dans le vide. Au résidu cristallin on ajoute 1 cc d'acide bromhydrique à 48%, on filtre de nouveau et on abandonne le liquide à la cristallisation. Les gros cristaux obtenus fondent à 148° (non corr.) et constituent, ainsi que le montre l'analyse, le bromhydrate de 2-imino-3- $\beta$ -bromoéthyl-thiazolidine.

Analyse (après dessiccation du sel à 56° dans le vide phosphorique):

Substance: 7·955 mgr, N<sub>2</sub> 0·648 cc (22°, 740 mm).

$C_5H_{10}N_2SBr_2$  (289·9): Calculé N 9·67%.

Trouvé N 9·18%.

La cristallisation dans l'alcool à 80% fait passer le bromhydrate à l'état de base libre qui, cristallisé dans l'alcool, fond à 207°.

Analyse (après dessiccation à 56° dans le vide phosphorique):

Substance 8·168 gr, N<sub>2</sub> 0·961 cc (17°, 743 mm).

$C_5H_9N_2SBr$  (208·9): Calculé N 13·42%.

Trouvé N 13·54%.

*Picrate.* — On l'obtient soit par neutralisation de la base libre, soit par double décomposition du bromhydrate avec le picrate de sodium. Recristallisé dans l'alcool, il fond entre 144 et 145° (non corr.).

Analyse (du sel séché à 56° dans le vide phosphorique):

Substance: 8·466 *mgr*,  $N_2$  1·166 *cc* (20°, 743 *mm*),  
0·4704 *gr*,  $BaSO_4$  0·2497 *gr*.

$C_{11}H_{12}O_7N_5SBr$  (437·9): Calculé  $N$  15·98%,  $S$  7·31%.  
Trouvé  $N$  15·69%,  $S$  7·29%.

### Bis- $\beta$ -hydroxyéthyl-urée asymétrique.

Elle a été préparée, à partir de la bis- $\beta$ -hydroxyéthyl-amine, par le cyanate de potassium. Après écartement du sulfate alcalin par l'alcool absolu, elle restait sous forme d'un sirop incristallisable.

*Dérivé dibenzoylé.* — L'application du procédé de benzoylation Schotten-Baumann donne un produit huileux qui, repris dans le benzène et séché par  $Na_2SO_4$ , fait déposer des aiguilles blanches feutrées. Après recristallisation dans le benzène, le corps pur présente le point de fusion constant de 108° (non corr.).

Analyse:

Substance: 0·1292 *gr*,  $CO_2$  0·3023 *gr*,  $H_2O$  0·0622 *gr*,  
7·780 *mgr*,  $N_2$  0·558 *cc* (22·5°, 739 *mm*).

$C_{19}H_{20}O_5N_2$ : Calculé  $C$  64·05%,  $H$  5·62%,  $N$  7·87%.  
Trouvé  $C$  63·83%,  $H$  5·36%,  $N$  8·06%.

*Laboratoire de la maison  
Ing. G. J. Dříza Prague-Holešovice,  
Tchécoslovaquie.*

### Bibliographie:

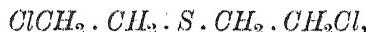
1. *Ber.* 1897, 30, 810.
  2. *Ber.* 1889, 22, 1150.
  3. *Ber.* 1897, 30, 909 et suivantes.
-

## SUR LES COMPOSÉS DE $\beta$ -OXYÉTHYLSULFONIUM

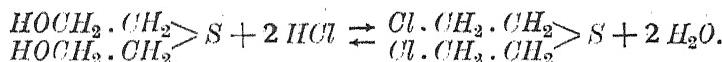
par V. ETTEL et A. KOHLÍK.

Les oxysulfures  $\beta$  acquièrent dans les années dernières de l'importance comme produits d'hydrolyse des sulfures chlorés correspondants dont quelques-uns (par exemple le sulfure de  $\beta, \beta'$ -dichlorodiéthyle et le sulfure de  $\beta, \beta'$ -dichlorodipropyle produisent des effets physiologiques très puissants : ils occasionnent, en effet, des inflammations, font venir des vésicules à la peau et déterminent, enfin, la nécrose des tissus.

Parmi les corps de ce genre le plus connu est le sulfure de  $\beta, \beta'$ -dichlorodiéthyle. Le dérivé hydroxylé correspondant, le sulfure d'éthyle  $\beta, \beta'$ -dihydroxylé (connu aussi sous le nom de thioglycol) peut être préparé en hydrolysant le sulfure chloré



par exemple par ébullition avec un grand excès d'eau. Par action d'acide chlorhydrique a lieu la transformation inverse du sulfure dihydroxylé en sulfure dichloré, la réaction est donc réversible:

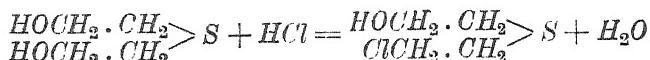


L'étude détaillée de la réaction montre que ni le remplacement de l'oxydryle par le chlore, ni l'hydrolyse du sulfure chloré ne s'accomplissent de manière nette, mais que dans l'une et l'autre réactions il se forme des produits secondaires. Lors de l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de  $\beta, \beta'$ -dioxydiéthyle on obtient à côté du dérivé dichloré, suivant les conditions du travail, une quantité plus ou moins grande de composés plus complexes qui se rassemblent dans le résidu de la distillation. Outre ces corps, insolubles dans l'eau et se séparant par conséquent sous forme d'une huile lourde, la réaction fournit une certaine proportion de produits solubles dans l'eau, passant dans la couche aqueuse renfermant l'oxysulfure échappé à la réaction.

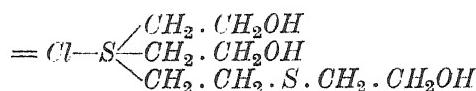
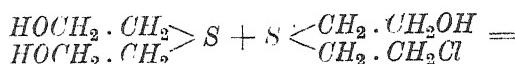
L'étude de la réaction entre le sulfure  $\beta, \beta'$ -dioxydiéthyle et l'acide chlorhydrique nous amena à supposer qu'il se forme, de manière

transitoire, des produits d'addition du sulfure chloré et du sulfure hydroxylé échappé à la réaction principale, et qui se transforment seulement par action ultérieure de l'acide chlorhydrique en sulfure dichloré et produits complexes mentionnés ci-dessus. D'après cela, le mécanisme réactionnel serait donc le suivant:

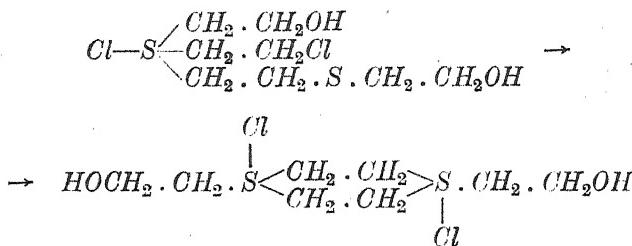
Il y aurait d'abord remplacement d'un seul oxhydryle par le chlore:



et le sulfure chloro-oxyéthylique fixerait aussitôt une molécule de sulfure dihydroxylé restant:



L'action ultérieure de l'acide chlorhydrique pourrait déterminer une nouvelle substitution du chlore à l'oxhydrile et, en même temps, la clôture de la chaîne avec formation d'un cycle 1,4-dithianique :

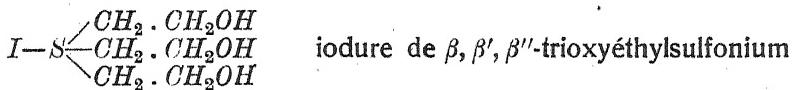
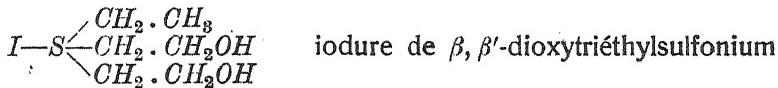
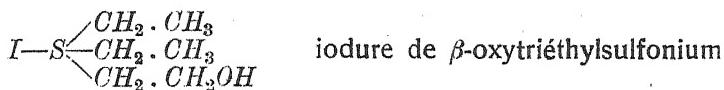


Ces réactions présupposent évidemment que la faculté d'addition de l'atome de soufre du sulfure de  $\beta$ ,  $\beta'$ -dioxydiéthyle n'aït subi aucune atteinte. Cette supposition, nous avons pu la vérifier par la préparation de produits additionnels du dit sulfure avec l'iодure d'éthyle, l'iодhydrine d'éthylène, la chlorhydrine d'éthylène. Pendant que nous étions occupés de l'étude de ces produits d'addition, J. S. K. Davies et A. E. Oxford<sup>1)</sup> publièrent leur travail relatif à l'action de l'eau et de la potasse alcoolique sur le sulfure de  $\beta$ ,  $\beta'$ -dichlorodiéthyle, dans lequel ils arrivent par l'étude de l'hydrolyse, donc par la voie inverse, aux mêmes conclusions que nous. Ils parvinrent à isoler de leurs produits d'hydrolyse les composés additionnels du sulfure de  $\beta$ ,  $\beta'$ -dioxydiéthyle, et, entre autres, même le dérivé du 1.4-dithiane. Outre cela, ils préparèrent certains produits d'addition même par voie directe,

comme par exemple les combinaisons du sulfure dihydroxylé avec la chlorhydrine d'éthylène et le sulfure de dichlorodiéthyle.

Ces faits confirment l'hypothèse émise plus haut que dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de  $\beta, \beta'$ -dioxydiéthyle il se forme transitoirement des produits additionnels qui passent à l'état de sulfure dichloré seulement par action ultérieure de l'acide chlorhydrique.

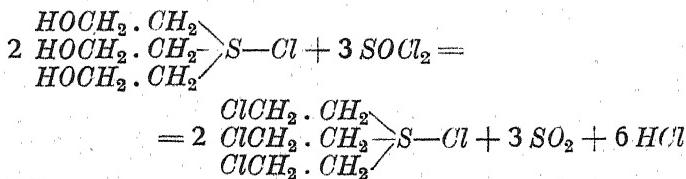
La communication des auteurs anglais a évidemment eu pour conséquence de dévier nos recherches dans une direction un peu différente. Nous avons, en effet, étendu l'étude des produits d'addition au sulfure de diéthyle et au sulfure de  $\beta$ -oxydiéthyle, en préparant d'abord les dérivés hydroxylés suivants :



et, plus tard, encore les chlorures et les bromures correspondants.

Ces combinaisons constituent presque toutes de beaux corps cristallisés, aisément solubles dans l'eau, ressemblant — à la moindre stabilité près — aux composés de triéthylsulfonium. Leur peu de stabilité explique pourquoi les essais de remplacer dans les composés oxyéthylsulfonium l'oxhydryle par le chlore se heurtent à des difficultés. La voie directe, c'est-à-dire la fixation des halogénures d'alcoyle sur le sulfure de dichlorodiéthyle, ne conduit pas au but, parce que le chlore, étant électronégatif, rabaisse la nature basique de l'atome de soufre et son aptitude à fixer les halogénures d'alcoyle.

Chez le chlorure de  $\beta, \beta', \beta''$ -trioxytriéthylsulfonium nous avons réussi, à l'aide du chlorure de thionyle, à substituer le chlore à tous les trois oxhydryles :



et préparer ainsi le chlorure de  $\beta, \beta', \beta''$ -trichlorotriéthylsulfonium à l'état pur.

Ce corps n'est pas sans intérêt; en effet, il ne présente pas les propriétés vésicatoires du sulfure de  $\beta, \beta'$ -dichlorodiéthyle dont il dérive. Même ses solutions concentrées sont sans effet sur la peau.

La toxicité du sulfure de  $\beta, \beta'$ -dichlorodiéthyle est ramenée par Marshall<sup>2)</sup> au fait que le corps, étant très soluble dans les solvants organiques et très peu dans l'eau, traverse aisément la couche des lipoïdes pour pénétrer dans la cellule où il subit l'hydrolyse et détruit le protoplasme par l'acide chlorhydrique formé. Le chlorure de  $\beta, \beta', \beta''$ -trichlorotriéthylsulfonium, par contre, étant — à l'état de son sel sulfonium — facilement soluble dans l'eau mais insoluble dans l'éther, le benzène et les solvants similaires, son innocuité se laisserait expliquer, au moins en partie, par son insolubilité dans la couche des lipoïdes.

Il semble toutefois que l'énergique action physiologique du sulfure de  $\beta, \beta'$ -dichlorodiéthyle soit en rapport direct avec la valence du soufre de la molécule et que le passage du soufre bivalent en tétravalent suffise à lui seul pour rabaisser la toxicité. La frappante innocuité de la sulfone  $\beta, \beta'$ -dichlorodiéthylique  $Cl\ CH_2\ .\ CH_2\ .\ SO_2\ .\ CH_2\ .\ CH_2\ Cl$  parlerait en faveur de cette manière de voir.

### Partie expérimentale.

Le sulfure d'éthyle nécessaire pour nos essais a été préparé en faisant agir l'éthylsulfate de sodium sur une solution alcoolique de sulfure de sodium, puis rectifié par distillation.

Pour obtenir le sulfure d'éthyl- $\beta$ -oxyéthyle (sulfure de  $\beta$ -oxydiéthyle) nous nous sommes servi du procédé de R. Demuth et V. Weyer<sup>3)</sup> en mettant en réaction la chlorhydrine de glycol et une solution d'éthylmercaptan dans la potasse alcoolique. Le produit a été purifié par distillation sous pression ordinaire (p. d'eb. 184°). — Sur ce produit nous avons établi les constantes nouvelles que voici: Refroidi à — 100°, le corps se solidifie en une masse amorphe (le point de fusion n'a pu être déterminé). Densité  $D_4^{20} = 1.0166$ ,  $N_C^{20} = 1.48372$ ,  $N_D^{20} = 1.48669$ ,  $N_F^{20} = 1.49939$ .

Le sulfure de  $\beta, \beta'$ -dioxydiéthyle (thiodiglycol) a été préparé d'après M. Gomberg par action de la chlorhydrine de glycol sur une solution aqueuse de sulfure de sodium. Après concentration, le sel marin formé a été éliminé par précipitation à l'alcool. Le produit brut a d'abord été privé des impuretés volatiles (qui lui confèrent une odeur désagréable) par un courant d'air dans le vide, puis rectifié par deux distillations dans le vide avancé dont la première a été

opérée en présence d'une petite toile d'argent servant à retenir les traces restantes d'impuretés sulfurées.

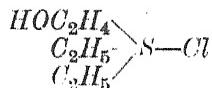
A l'état pur, le sulfure de  $\beta, \beta'$ -dioxydiéthyle forme un liquide incolore, tout-à-fait inodore; il se solidifie à  $-16^{\circ}$  en donnant des cristaux, il bout à  $104^{\circ}$  sous  $0\cdot005\text{ mm}$  de mercure.

Densité  $D_4^{20} = 1\cdot1819$ ,  $N_v^{21} = 1\cdot51710$ ,  $N_D^{20} = 1\cdot52031$ ,  $N_p^{21} = 1\cdot52842$  (toutes ces mesures sont nouvelles).

### Préparation des composés oxysulfonium.

Autant que le permettait la solubilité des composants on opérait en milieu aqueux. L'oxysulfure était chauffé pendant 15—20 heures au bain-marie avec un excès d'halogénure d'alcoyle éventuellement d'halogènehydride. Après concentration dans le vide, le liquide réactionnel était abandonné à la cristallisation. Le produit d'addition séparé était purifié par cristallisation dans l'alcool dilué. Si l'on opérait sans eau, les rendements étaient régulièrement plus bas, dans certains cas même on n'obtenait pas de cristaux du tout.

### Chlorure de $\beta$ -oxytriéthylsulfonium



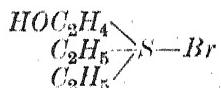
Le produit d'addition est en aiguilles fortement hygroscopiques à point de fusion (ou de décomposition) peu net.

En raison de l'insolubilité du sulfure de diéthyle dans l'eau on a dû le faire agir sur la chlorhydrine en milieu d'alcool dilué, ce qui a rabaissé le rendement.

Analyse: Calculé pour  $C_6H_{15}OSCl$  Cl 20·77%, S 18·78%.

Trouvé Cl 20·26%, S 17·95%.

### Bromure de $\beta$ -oxytriéthylsulfonium

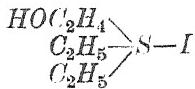


On l'obtient, de même manière que le corps précédent, à partir du sulfure d'éthyle et la bromhydrine de glycol, ou mieux en fixant le bromure d'éthyle sur le sulfure d'éthyl- $\beta$ -oxyéthyle. Aiguilles fortement hygroscopiques à point de fusion peu net.

Analyse: Calculé pour  $C_6H_{15}OSBr$  Br 37·15%, S 14·90%.

Trouvé Br 36·85%, S 15·20%.

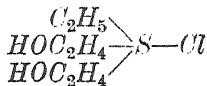
### Iodure de $\beta$ -oxytriéthylsulfonium



On fixe soit l'iodhydrine de glycol sur le sulfure d'éthyle, soit l'iodure d'éthyle sur le sulfure d'éthyl- $\beta$ -oxyéthyle. Grosses aiguilles fondant à 97°.

Analyse: Calculé pour  $C_6H_{15}OSI$  I 48·42%, S 12·23%.  
Trouvé I 48·33%, S 12·86%.

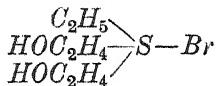
### Chlorure de $\beta, \beta'$ -dioxytriéthylsulfonium



Obtenu par addition de la chlorhydrine de glycol sur le sulfure d'éthyl- $\beta$ -oxyéthyle; il forme des aiguilles hygroscopiques, fusibles à 119°.

Analyse: Calculé pour  $C_6H_{15}O_2SCl$  Cl 19·00%, S 17·17%.  
Trouvé Cl 18·40%, S 17·50%.

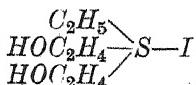
### Bromure de $\beta, \beta'$ -dioxytriéthylsulfonium



On fait réagir la bromhydrine de glycol sur le sulfure d'éthyl- $\beta$ -oxyéthyle ou, plus commodément, le bromure d'éthyle sur le sulfure de  $\beta, \beta'$ -dioxydiéthyle. Grosses aiguilles fusibles à 85°.

Analyse: Calculé pour  $C_6H_{15}O_2SBr$  Br 34·58%, S 13·87%.  
Trouvé Br 34·11%, S 14·06%.

### Iodure de $\beta, \beta'$ -dioxytriéthylsulfonium



Préparation analogue à celle du corps précédent mais en employant soit l'iodhydrine de glycol, soit l'iodure d'éthyle.

Dans l'un et l'autre cas on n'obtient que des sirops difficilement cristallisables. Les cristaux sont fortement hygroscopiques et se décomposent si rapidement qu'une analyse n'a pas été possible.

## Chlorure de $\beta, \beta', \beta''$ -trioxytriéthylsulfonium $(HOCH_2CH_3)_3S^{+}Cl^-$ .

On combine le sulfure de  $\beta$ ,  $\beta'$ -dioxydiéthyle avec la chlorhydrine de glycol. Aiguilles blanches, non hygroscopiques, fusibles à 127°.

Analyse: Calculé pour  $C_6H_{15}O_3SCl$  Cl 17.50%, S 15.82%.  
 Trouvé Cl 17.79%, S 15.86%.

## Bromure de $\beta, \beta', \beta''$ -trioxytriéthylsulfonium $(HOCH_2CH_3)_3S^-Br.$

On remplace la chlorhydrine de l'essai précédent par la bromhydrine correspondante. Cristaux durs, fusibles à 104°.

Analyse: Calculé pour  $C_6H_{15}O_3SBr$  Br 33·09%, S 12·97%.  
 Trouvé Br 32·73%, S 12·86%.

## Iodure de $\beta, \beta', \beta''$ -trioxytriéthylsulfonium $(HOCH_2CH_3)_3S-I.$

On fixe l'iodhydrine de glycol sur le sulfure de  $\beta$ ,  $\beta'$ -dioxydiéthyle. Cristaux blancs, qui se décomposent à 65°.

Analyse: Calculé pour  $C_6H_{15}O_3SI$  I 43·15%, S 10·90%.  
 Trouvé I 42·96%, S 10·45%.

## Bases de $\beta$ -oxyéthylsulfonium libres.

L'action de l'oxyde d'argent humide sur les divers iodures d'oxy-sulfonium a fourni des solutions alcalines renfermant sans doute les bases sulfonium à l'état libre (elle donnaient par neutralisation avec *HCl* les chlorures correspondants, etc.) Toutefois, ces solutions étaient très peu stables : elles se décomposaient même pendant la concentration à basse température dans le dessiccateur, de sorte qu'il a été impossible d'isoler les bases sulfonium à l'état solide.

## Composés de $\beta$ -chloroéthylsulfonium.

A la différence des sulfures d'éthyl- $\beta$ -oxyéthyle et de  $\beta$ ,  $\beta'$ -dioxydiéthyle, chez lesquels on peut aisément remplacer l'oxhydryle par le chlore par simple action d'acide chlorhydrique, les composés du  $\beta$ -oxyéthylsulfonium se montrent stables vis-à-vis de cet acide. En effet, ni l'introduction de *HCl* dans une solution aqueuse du chlorure respectif, ni même l'action de gaz chlorhydrique sec sur les chlorures d'oxysulfonium aux températures élevées n'ont amené l'effet voulu.

Lors de l'action du chlorure de thionyle sur les chlorures solide il y a substitution de chlore aux oxhydryles; chez les chlorures de  $\beta$ -oxytriéthylsulfonium et de  $\beta, \beta'$ -dioxytriéthylsulfonium l'instabilité extraordinaire du produit chloré rend impossible son isolement.

**Chlorure de  $\beta, \beta', \beta''$ -trichlorotriéthylsulfonium**  
 $(ClC_2H_4)_3S - Cl$ .

Dans un excès de chlorure de thionyle refroidi par de la glace on introduit lentement le chlorure de  $\beta, \beta', \beta''$ -trioxytriéthylsulfonium. Il y a dégagement de  $HCl$ , et le sel entre en solution. Le produit réactionnel est concentré à cristallisation dans un dessiccateur à vide. Les cristaux obtenus sont lavés au benzène jusqu'à plus d'odeur de chlorure de thionyle.

Le produit pur forme des aiguilles soyeuses, fortement hygroscopiques, se décomposant au-dessus de 100°. Ainsi que cela a déjà été signalé plus haut, il n'exerce aucune action sur la peau.

Analyse: Calculé pour  $C_6H_{12}SCl_4 Cl$  54.97%

dont 13.74% pour l'ion chlore.

Trouvé: chlore total 54.21% dont 15.30% pour  $Cl^-$ .

Les essais ayant pour but la préparation directe de composés oxysulfonium par fixation d'iodure d'éthyle sur le sulfure d'éthyl- $\beta$ -chloroéthyle ou de  $\beta, \beta'$ -dichlorodiéthyle, n'ont pas donné de résultats nets. Dans l'un et l'autre cas on obtient des produits huileux qu'on ne parvient pas à caractériser d'une manière suffisante.

*Laboratoire de Chimie organique VTU  
 Prague-Pohořelec (Tchécoslovaquie).*

**Bibliographie:**

- <sup>1)</sup> J. S. H. Davies et A. E. Oxford: *J. Chem. Soc.* 1931, 224.
- <sup>2)</sup> E. K. Marshall, V. Lynch, F. W. Smith: *Journ. of Pharm. and Exp. Ther.* 1918, 12, 291.
- <sup>3)</sup> R. Demuth et V. Meyer: *Annalen* 1887, 240, 305.
- <sup>4)</sup> M. Gomberg: *J. Amer. Chem. Soc.* 1919, 41, 1414.

## ERRATA

page	ligne	au lieu de	lisez
253	35	rhamnose <i>d</i>	rhamnose <i>l</i>
373	30	acide hexadécanedioïque	octadécanedioïque
441	11	2-méthyl-5.7-dinitronaphtol III	2-méthyl-5.7-dinitro-8-chloronaphtalène IV
445	23	2-méthyl-5.7-dinitro-8-naphthalène	2.8-diméthyl-5.7-dinitronaphthalène
445	24	naphtol dinitré	naphtalène dinitré
548	4	A. Sokol	A. Sobol



**Indian Agricultural Research Institute (Pusa)**  
LIBRARY, NEW DELHI-110012

This book can be issued on or before .....

Return Date	Return Date